



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사학위논문

리튬 이온 전지의 음극재로서 비정질 금속 산화물  
( $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ )의 가역적 리튬 저장 특성 연구

Reversible lithium storage in amorphous metal  
oxide ( $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ) negative electrodes for  
lithium-ion batteries

2014년 8월

서울대학교 대학원

화학생명공학부

채 오 병

## 초 록

리튬이온전지의 음극재 중에서 insertion-type의 금속산화물은 사이클 수명 성능은 좋지만 그 사용 가능한 이론용량이 작다는 문제점이 있다. 이렇게 사용 가능한 용량이 제한되는 이유는 바로 구조적인 한계 때문이다. 결정질 바나듐 오산화물은 lithiation시 단위 바나듐 오산화물 1분자당 3개 이상의 리튬이온이 들어가게 되면 그 구조가 비가역적으로 변이되어 de-lithiation시 그 구조는 원래의 상태로 회복되지 않게 되고 이 때문에 리튬이온이 완벽히 가역적으로 나오지 못하게 된다. 결국, 이러한 구조적 한계로 인해 결정질 바나듐 오산화물에 리튬이온을 3개 이상 넣지 못해 사용 가능한 용량이 제한된다. 한편 결정질 타이타늄 이산화물은 lithiation시 단위 타이타늄 이산화물 1분자당 0.5개 이상의 리튬이온이 들어가게 되면 리튬이온의 이동통로가 막히게 된다. 이 때문에 결정질 타이타늄 이산화물 구조 안에서 리튬이온의 움직임에 많은 저항이 걸리게 되고 이에 따라 많은 양의 리튬이온이 들어가지 못하게 된다. 또한 de-lithiation시 삽입되어 있던 리튬이온은 이러한 저항 때문에 충분히 가역적으로 빠져 나오지 못하게 된다. 결국, 이러한 구조적 한계로 인해 결정질 타이타늄 이산화물에 리튬이온을 0.5개 이상 넣지 못하게 되어 사용 가능한 용량이 제한된다.

본 연구에서는 이러한 구조적인 한계를 극복하기 위해 바나듐 오산화물과 타이타늄 이산화물을 정형화된 구조가 없는 비정질로 합성하여 전기화학 특성을 테스트 해보았다. 그 결과 비정질 물질은 결정질 물질에서 보였던 구조적 한계를 극복 할 수 있었다. 비정질 바나듐 오산화물은 lithiation시 단위

바나듐 오산화물 1분자당 리튬이온을 3개 이상 넣더라도 비가역적 구조변이가 일어나지 않았고 이에 따라 de-lithiation시에도 리튬이온이 가역적으로 나올 수 있었다. 또한 비정질 타이타늄 이산화물은 lithiation시 단위 타이타늄 이산화물 1분자당 리튬이온을 0.5개 이상 넣더라도 리튬이온 이동통로가 막히지 않아 저항이 증가하지 않았고 이에 따라 de-lithiation시에도 리튬이온이 가역적으로 나올 수 있었다. 이러한 가역성의 증가로 인해 두 비정질 물질은 결정질 물질보다 더 넓은 영역의 전압범위에서 더 많은 가역용량을 사용할 수 있게 되었다. 여기서 비정질 물질의 정형화되지 않은 공간은 리튬이온의 가역적 삽입/탈리에 중요한 역할을 했다. 이러한 공간은 그 미세구조가 전기화학적 충방전에도 안정하며 리튬이온의 이동에 다양한 통로로 이용된다는 것을 확인하였다.

하지만 비정질 물질은 고온으로 열처리를 해줄 수 없기 때문에 표면에 hydroxyl group같은 불순물이 존재한다. 이러한 불순물은 전기화학 충방전시 부반응을 일으켜 비가역적 리튬소모의 원인을 제공한다. 따라서 본 연구에서는 이러한 hydroxyl group같은 불순물에 의한 가역성 저하를 극복하고자 *n*-butyl lithium을 이용해 표면처리를 해주었다. 이렇게 표면 처리된 물질은 표면의 hydroxyl group같은 불순물이 많이 제거되었으며 전기화학 충방전시 부반응이 줄어 가역성이 향상되었다.

---

**주요어** : 금속산화물, 리튬이온전지, 바나듐 오산화물, 비정질, 음극, 타이타늄 이산화물

**학번** : 2008-21118

## List of Figures

**Figure 1.** Schematic illustration of lithium ion batteries.

**Figure 2.** Schematic diagram of coin-type cell.

**Figure 3.** The experimental scheme of GITT technique.

**Figure 4.** DEMS cell for gas analysis during the charge/discharge.

**Figure 5.** (a) FE-SEM image and (b) XRD pattern of *c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Figure 6.** (a) HR-TEM image, (b) lattice fringe and (c) electron diffraction pattern of *c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Figure 7.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity (dQ/dV) plots obtained from Li/*c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell. The solid and dashed line represents the first and second voltage profile, respectively.

**Figure 8.** (a) XRD patterns obtained from the *c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode ( $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, JCPDS #86-2248) after lithiation (1.5 V and 0.01 V) and de-lithiation (3.0 V) and (b) calculated voltage and galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profile in first cycle obtained from Li/*c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell.

**Figure 9.** (a) FE-SEM image and (b) XRD pattern of *bm*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Figure 10.** (a) HR-TEM image, (b) lattice fringe and (c) electron diffraction pattern of *bm*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Figure 11.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity (dQ/dV) plots obtained from Li/*bm*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell. The

solid and dashed line represents the first and second voltage profile, respectively.

**Figure 12.** (a) FE-SEM image and (b) XRD pattern of  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Figure 13.** (a) HR-TEM image, (b) lattice fringe and (c) electron diffraction pattern of  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Figure 14.** Normalized vanadium K-edge XANES spectra of  $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Figure 15.** Fourier transforms of vanadium K-edge EXAFS spectra of  $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Figure 16.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity (dQ/dV) plots obtained from Li/ $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell. The solid and dashed line represents the first and second voltage profile, respectively.

**Figure 17.** (a) Cyclic voltammograms obtained from the  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode as a function of scan rate. (b) Current versus scan rate<sup>1/2</sup> plot. The current values at 0.01 V (lithiation) and 3.0 V (de-lithiation) were plotted according to the square root of scan rate.

**Figure 18.** Normalized vanadium K-edge XANES spectra of (a)  $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and (b)  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> after lithiation (0.01 V) and de-lithiation (3.0 V).

**Figure 19.** Fourier transforms of vanadium K-edge EXAFS spectra of (a)  $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and (b)  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> after lithiation (0.01 V) and de-lithiation (3.0 V).

**Figure 20.** Schematic representation of structural change during the lithiation to 0.01 V and de-lithiation to 3.0 V of  $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Figure 21.** Schematic diagram of *n*-butyl lithium treatment on  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> powder.

**Figure 22.** FT-IR spectra of the  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sample recorded before and after *n*-butyl

lithium treatment.

**Figure 23.** Galvanostatic de-lithiation voltage profile (from OCV to 3.2 V) obtained from the Li/*a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell. The *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sample was *n*-BuLi-treated.

**Figure 24.** *in-situ* DEMS profiles for H<sub>2</sub> evolution during the two cycles: (a) pristine *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and (b) *n*-butyl lithium treated *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode. The electrode potential was cycled from 3.0 V to 0.01 V. Scan rate = 0.1 mV s<sup>-1</sup>.

**Figure 25.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity (dQ/dV) plots obtained from Li/*a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*n*-BuLi treated) cell. The solid and dashed line represents the first and second voltage profile, respectively.

**Figure 26.** (a) Cycle performance of Li/various V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell. (b) Rate capability of Li/various V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell. The de-lithiation current density was varied as 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, 5000 and 100 mA g<sup>-1</sup>, while the lithiation current density being fixed at 100 mA g<sup>-1</sup>.

**Figure 27.** Possible lithiation (0.01 V)/de-lithiation (3.0 V) models of various V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrodes.

**Figure 28.** (a) FE-SEM image and (b) XRD pattern of *c*-TiO<sub>2</sub>.

**Figure 29.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity (dQ/dV) plots obtained from Li/*c*-TiO<sub>2</sub> cell. The solid, long dashed and shot dashed line represents the first, second and fiftieth voltage profile, respectively.

**Figure 30.** XRD patterns obtained from the *c*-TiO<sub>2</sub> after lithiation (1.5 V and 0.01 V)

and de-lithiation (3.0 V) in 1st cycle and de-lithiation (3.0 V) in 50th cycle.

**Figure 31.** (a) FE-SEM image and (b) XRD pattern of  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>.

**Figure 32.** Normalized titanium K-edge XANES spectra of  $c$ -TiO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>.

**Figure 33.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity (dQ/dV) plots obtained from Li/ $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> cell. The solid, long dashed and shot dashed line represents the first, second and fiftieth voltage profile, respectively.

**Figure 34.** FT-IR spectra of the  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> sample recorded before and after *n*-butyl lithium treatment.

**Figure 35.** (a) FE-SEM image and (b) XRD pattern of  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated).

**Figure 36.** Normalized titanium K-edge XANES spectra of  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated).

**Figure 37.** Galvanostatic de-lithiation voltage profile (from OCV to 3.2 V) obtained from the Li/ $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cell.

**Figure 38.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity (dQ/dV) plots obtained from Li/ $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cell. The solid, long dashed and shot dashed line represents the first, second and fiftieth voltage profile, respectively.

**Figure 39.** (a) Li1s XPS spectra and (b) O1s spectra obtained from the  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> electrode after lithiation (0.01 V) and de-lithiation (3.0 V). (c) Li1s XPS spectra and (d) O1s spectra obtained from the  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) electrode after lithiation (0.01 V) and de-lithiation (3.0 V).



**Figure 40.** (a) Cycle performance and (b) coulombic efficiency of Li/various TiO<sub>2</sub> cell.

**Figure 41.** Normalized vanadium K-edge XANES spectra of (a) *c*-TiO<sub>2</sub>, (b) *a*-TiO<sub>2</sub> and (c) *a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) electrodes at de-lithiation (3.0 V) after 1st cycle and 50th cycle.

**Figure 42.** GITT voltage profiles and evolution of internal resistance of (a) *c*-TiO<sub>2</sub>, (b) *a*-TiO<sub>2</sub> and (c) *a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cells observed at 1st cycle.

**Figure 43.** Transient voltage profiles in a single current interruption step obtained with the (a) *c*-TiO<sub>2</sub>, (b) *a*-TiO<sub>2</sub> and (c) *a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cells in the 1st lithiation step. Transient voltage profiles for the titration plotted against time<sup>1/2</sup> obtained with the (d) *c*-TiO<sub>2</sub>, (e) *a*-TiO<sub>2</sub> and (f) *a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cells in the 1st lithiation step. Voltage profiles at the SOC 10%, SOC 30%, SOC 50%, SOC 70% and SOC 90% are given.

**Figure 44.** Separation of the internal resistance to IR-drop and diffusion resistance term obtained with the (a) *c*-TiO<sub>2</sub>, (b) *a*-TiO<sub>2</sub> and (c) *a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cells in the 1st lithiation step as following the SOC.

**Figure 45.** Separation of the internal resistance to IR-drop and diffusion resistance term obtained with the (a) *c*-TiO<sub>2</sub>, (b) *a*-TiO<sub>2</sub> and (c) *a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cells in the 1st de-lithiation step as following the DOD.

**Figure 46.** GITT voltage profiles and evolution of internal resistance of (a) *c*-TiO<sub>2</sub>, (b) *a*-TiO<sub>2</sub> and (c) *a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cells observed at 2nd cycle.

**Figure 47.** GITT voltage profiles and evolution of internal resistance of (a) *c*-TiO<sub>2</sub>, (b) *a*-TiO<sub>2</sub> and (c) *a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cells observed at 50th cycle.

**Figure 48.** Separation of the internal resistance to IR-drop and diffusion resistance term obtained with the (a) *c*-TiO<sub>2</sub>, (b) *a*-TiO<sub>2</sub> and (c) *a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cells in the 50th lithiation step as following the SOC.

**Figure 49.** Separation of the internal resistance to IR-drop and diffusion resistance term obtained with the (a) *c*-TiO<sub>2</sub>, (b) *a*-TiO<sub>2</sub> and (c) *a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cells in the 50th de-lithiation step as following the DOD.

**Figure 50.** Difference of Li-ion diffusion path by structural difference: (a) Limited Li-ion diffusion path of *c*-TiO<sub>2</sub> and (b) various Li-ion diffusion path of *a*-TiO<sub>2</sub>.

**Figure 51.** Rate capability of Li/various TiO<sub>2</sub> cell. The lithiation/de-lithiation current density was varied as 35, 70, 100, 200, 300, 500 and 35 mA g<sup>-1</sup>.

**Figure 52.** Possible lithiation (1.5 V and 0.01 V)/de-lithiation (3.0 V) models of various TiO<sub>2</sub> electrodes.

## List of Tables

**Table 1.** Comparison of rechargeable batteries.

**Table 2.** Electrochemical performances of various  $V_2O_5$ .

**Table 3.** Electrochemical performances of various  $TiO_2$ .

# 목 차

|  |     |
|--|-----|
| 초 록.....                                   | i   |
| List of Figures.....                       | iii |
| List of Tables .....                       | ix  |
| <br>                                       |     |
| 1. 서론.....                                 | 1   |
| 2. 실험 방법 .....                             | 11  |
| 2.1. 활물질 합성.....                           | 11  |
| 2.1.1. 다양한 바나듐 오산화물 ( $V_2O_5$ )의 합성.....  | 11  |
| 2.1.2. 다양한 타이타늄 이산화물 ( $TiO_2$ )의 합성 ..... | 12  |
| 2.2. 전기화학 분석.....                          | 13  |
| 2.2.1. 전기화학 셀 제작.....                      | 13  |
| 2.2.2. 전기화학 충방전 테스트 .....                  | 13  |
| 2.3. 물질 분석.....                            | 15  |
| 2.3.1. 물질 형상 및 구조 분석 .....                 | 15  |
| 2.3.2. 물질 표면 및 가스 분석 .....                 | 17  |
| 2.3.3. 물질의 반응전압 예측 .....                   | 18  |
| 3. 결과 및 고찰 .....                           | 20  |
| 3.1. 바나듐 오산화물 ( $V_2O_5$ ).....            | 20  |

|   |     |
|---|-----|
| 3.1.1. 결정질 바나듐 오산화물 ( $c\text{-V}_2\text{O}_5$ )의 전기화학적 특성.....   | 20  |
| 3.1.2. 불밀링한 바나듐 오산화물 ( $bm\text{-V}_2\text{O}_5$ )의 전기화학적 특성.....   | 28  |
| 3.1.3. 비정질 바나듐 오산화물 ( $a\text{-V}_2\text{O}_5$ )의 전기화학적 특성 .....  | 32  |
| 3.1.4. $n$ -butyl lithium으로 표면 처리된 비정질 바나듐 오산화물<br>( $a\text{-V}_2\text{O}_5$ ( $n\text{-BuLi}$ treated))의 전기화학적 특성 ..... | 49  |
| 3.1.5. 네 가지 바나듐 오산화물 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )의 전기화학적<br>충방전 모델 .....  | 58  |
| 3.2. 타이타늄 이산화물 ( $\text{TiO}_2$ ).....  | 63  |
| 3.2.1. 결정질 타이타늄 이산화물 ( $c\text{-TiO}_2$ )의 전기화학적 특성.....  | 63  |
| 3.2.2. 비정질 타이타늄 이산화물 ( $a\text{-TiO}_2$ )의 전기화학적 특성 .....   | 69  |
| 3.2.3. $n$ -butyl lithium으로 표면 처리된 비정질 타이타늄 이산화물<br>( $a\text{-TiO}_2$ ( $n\text{-BuLi}$ treated))의 전기화학적 특성 .....        | 75  |
| 3.2.4. 세 가지 타이타늄 이산화물 ( $\text{TiO}_2$ )의 가역성 비교 .....  | 85  |
| 3.2.5. 세 가지 타이타늄 이산화물 ( $\text{TiO}_2$ )의 전기화학적<br>충방전 모델 .....   | 103 |
| 4. 결론.....  | 108 |
| 참고문헌.....   | 110 |
| Abstract.....   | 119 |

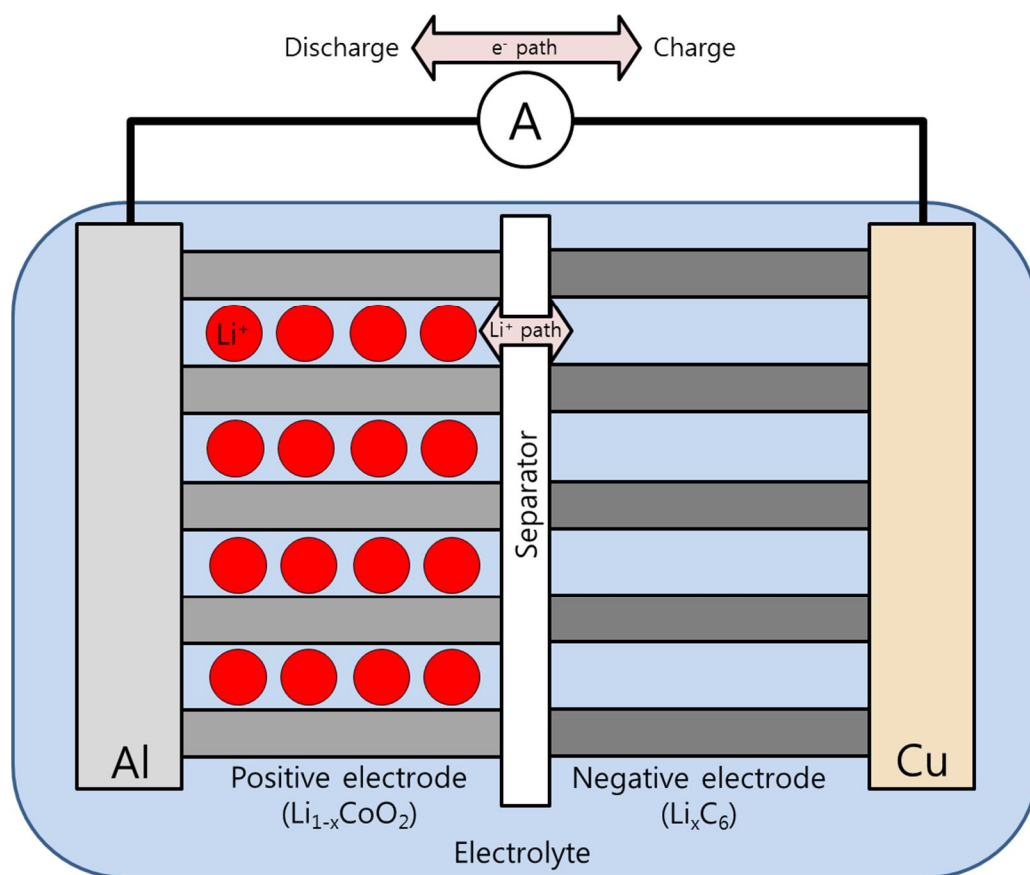
## 1. 서론

화석연료의 과다사용으로 발생하는 이산화탄소 및 각종 유해가스로 인해 현재 지구온난화 및 대기 오염이 심각히 진행되고 있다 [1-3]. 이러한 시기에 친환경적인 에너지 저장 및 변환 장치의 필요성이 절실해지고 있다. 그중 SONY사에서 1990년대 초 처음으로 상용화에 성공한 리튬이온전지 (Lithium ion batteries)는 에너지 저장 및 변환 장치로서 많은 장점을 지니고 있어 현재 크게 부각되고 있다 [4]. 리튬이온전지는 table 1에서 보듯 이전의 어떠한 전지보다도 성능이 우수하다 [5]. 전지의 용량은 Lead acid, Ni-Cd 그리고 Ni-MH 전지보다도 크며, 구동전압도 이보다 월등히 높은 3.0-4.0 V로 에너지 밀도 측면에서 압도적인 성능을 자랑하고 있다. 이러한 장점들로 하여금 휴대폰과 노트북 같은 소형 전자제품뿐만 아니라 최근에는 Hybrid Electric Vehicles (HEV), Plug-in Hybrid Electric Vehicles (PHEV) 그리고 Electric Vehicles (EV)같은 전기자동차의 구동전력으로 적용됨에 따라 그 수요는 기하급수적으로 늘어나고 있다. 또한 가까운 미래에는 대형 에너지저장장치 (energy storage system (ESS))와 스마트 그리드 시스템 (smart grid system)에도 적용될 것으로 보여 리튬이온전지의 영역은 점점 넓어질 것으로 판단된다.

이러한 리튬이온전지는 figure 1에서 나타내는 것과 같이 크게 양극, 음극, 전해질, 분리막으로 구성되어 있으며 그 작동원리는 다음과 같다. 충전시, 외부의 전기적 에너지가 셀에 가해지면 양극에 들어있던 리튬이온과 전자가 음극으로 이동하게 되는데, 이때 리튬이온은 전해질을 통해 분리막을 통과하여 이동하고 전자는 외부도선을 통해 이동하게 된다. 이때 Gibbs free

**Table 1.** Comparison of rechargeable batteries.

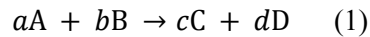
|   | Lead acid                                 | Ni-Cd          | Ni-MH                                     | Li-ion                                  |
|---|---|----------------|---|---|
| Negative electrode                                    | Pb  | Cd             | MH<br>(LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub> ) | C <sub>6</sub> (graphite)               |
| Positive electrode                                    | PbO <sub>2</sub>                          | NiOOH          | NiOOH                                     | LiCoO <sub>2</sub>                      |
| Electrolyte   | Aqueous<br>H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Aqueous<br>KOH | Aqueous<br>KOH                            | LiPF <sub>6</sub> in organic<br>solvent |
| Specific energy (theory)<br>[W h kg <sup>-1</sup> ]   | 170                                       | 220            | 220                                       | 410                                     |
| Specific energy (practice)<br>[W h kg <sup>-1</sup> ] | 30-40                                     | 40-60          | 75-100                                    | 120-150                                 |
| Working voltage [V]                                   | 2.0-1.8                                   | 1.2-1.0        | 1.2-1.0                                   | 4.0-3.0                                 |



**Figure 1.** Schematic illustration of lithium ion batteries.



energy는 positive ( $\Delta G^0 > 0$ )해서 전체 반응은 비자발적이므로 외부의 전기적인 에너지가 반드시 필요하다 (electrolytic cells). 한편, 방전시에는 음극에 있던 리튬이온과 전자는 다시 양극으로 돌아가게 되는데 역시 마찬가지로 리튬이온은 전해질을 통해 분리막을 통과하여 이동하고 전자는 외부도선을 통해 이동하게 된다. 이때 Gibbs free energy는 negative ( $\Delta G^0 < 0$ )해서 전체 반응은 자발적으로 일어나기 때문에 외부의 전기에너지가 필요하지 않다 (galvanic cells). 충방전시 평형 전압 (equilibrium potential ( $E_{eq}$ ))은 양극과 음극의 화학적 포텐셜 차이를 나타내며 이는 전체 반응이 반응식 1과 같을 때 Nernst equation (반응식 2)에 의해 계산 가능하다.



$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_A^a \cdot a_B^b}{a_C^c \cdot a_D^d} \quad (2)$$

- ✓  $a_i$  is an activity of substance  $i$
- ✓  $R$  is a gas constant,  $8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
- ✓  $T$  is an absolute temperature (K)

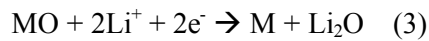
현재 양극으로는 layered 구조인  $\text{LiCoO}_2$ 가 가장 많이 사용되며 금속의 성분구성을 변형시킨 layered 구조의 리튬금속산화물도 최근에 많이 사용되는 추세이다 [6-9]. 또한 spinel 구조인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 와 olivine 구조인  $\text{LiFePO}_4$ 도 한창 개발 중에 있다 [10-13]. 이외에도 다양한 종류의 양극이 개발되었으나 Co계 layered 구조의 물질을 대체하기에는 아직 한계가 있다 [14]. 음극으로는 현

재 흑연 (graphite)이 가장 많이 사용되고 있다 [15-17]. 하지만 이는 용량이 작아 (이론용량:  $372 \text{ mA h g}^{-1}$ ) 고용량 배터리를 만드는데 한계가 있어 상대적으로 용량이 큰 Si, Sn 그리고 Ge같은 합금계 (alloy) 물질 [18-20]과 CoO, NiO, FeO, CuO,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 같은 금속산화물계 (metal oxide) 물질 [21-24]이 개발 중에 있다. 하지만 이러한 물질은 충방전시 심한 부피변화로 인해 상용화까지 가기 위해서는 많은 개선사항이 필요하다. 한편, 전해질로는 lithium salt를 cyclic carbonate와 linear carbonate를 혼합한 solvent에 녹여 사용하고 있다. 대표적인 lithium salt로는  $\text{LiPF}_6$ 와  $\text{LiClO}_4$  등이 있으며 cyclic carbonate에는 ethylene carbonate (EC)와 propylene carbonate (PC) 등이 있고 linear carbonate에는 dimethyl carbonate (DMC), diethyl carbonate (DEC) 그리고 ethylmethyl carbonate (EMC) 등이 있다 [25, 26]. 이는 전지의 안전성 (safety) [27, 28]에도 밀접히 관련되어 있어 전해질 선택에 신중을 기해야 하며, 첨가제를 통해 성능을 보다 개선시킬 수 있다 [29]. 분리막으로는 poly propylene (PP)과 poly ethylene (PE)과 같은 고분자 필름을 사용하며 그 성능과 안전성을 위해서 많은 연구가 진행되고 있다 [30].

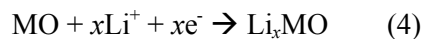
이러한 리튬이온전지는 더 좋은 성능을 내기 위해 많은 연구가 진행 중이며 특히 전극 활물질에 대한 개발이 가장 많이 이루어지고 있다. 현재 상용화되어 가장 많이 사용되고 있는 graphite 음극이나  $\text{LiCoO}_2$  양극은 그 수명성능이 어느 정도 안정하지만 가지고 있는 이론용량이 현재 고용량 전지의 개발에 비추어 볼 때 많은 한계점을 보인다. 이러한 용량의 한계를 극복하기 위해서는 재료별 용량의 차이가 별로 없는 양극보다 용량이 월등히 큰 물질이 많은 음극에서의 기대가 더 크다. 이러한 용량이 큰 음극재의 후보

군들 중 하나가 바로 금속산화물이다.

금속 산화물은 리튬과의 반응성에 따라 크게 conversion-type과 insertion-type의 두 가지 그룹으로 나눌 수 있다. 첫째로 conversion-type 금속산화물은 lithiation시 금속과 산소의 결합이 끊어지며 반응을 하는 물질이다. 이때 금속산화물의 금속은 원자단위로 쪼개지며 산소는 리튬과 결합하여 Li<sub>2</sub>O 형태로 전환되게 된다 [21]. 이는 다음 반응식 3을 통해 볼 수 있다.



이러한 conversion-type 금속산화물로는 CoO, NiO, FeO, CuO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 있고 이들은 금속과 산소의 결합이 insertion-type 금속 산화물보다 약하며 lithiation시 M-O bond가 쉽게 끊어진단다 [21-24]. 이러한 conversion 반응을 하는 금속산화물은 용량이 insertion-type 금속산화물보다 크지만 충방전시 부피변화가 커 사이클 성능이 매우 좋지 않다. 비록 사이클 성능을 개선하기 위한 많은 연구가 있었지만 아직도 많이 부족한 실정이다 [31-40]. 둘째로 insertion-type 금속산화물은 lithiation시 금속과 산소의 결합이 끊어지지 않고 유지한 채 리튬이온이 금속산화물의 구조 내에서 리튬이 저장될 수 있는 공간에 들어감으로써 반응 하는 물질이다. 이는 다음 반응식 4를 통해 볼 수 있다.



이러한 insertion-type 금속산화물로는 TiO<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>2</sub> 등이 있고

금속과 산소의 결합이 conversion-type 금속 산화물보다 강하며 lithiation시 M-O bond가 쉽게 끊어지지 않는다 [41-50]. 이러한 insertion 반응을 하는 금속산화물은 충방전시 부피변화가 작아 사이클 성능이 좋지만 conversion-type 금속산화물보다 용량이 작다는 한계가 있어 용량을 늘리려는 연구가 많이 진행 중에 있다.

이러한 insertion-type의 금속산화물 중 결정질 바나듐 오산화물 ( $V_2O_5$ )은 양극 활물질로 많이 알려져 있다. 그 구조는  $VO_5$  square pyramid가 edge, corner-sharing하여 layered를 이루고 있으며 apical V-O bond는 다른 4개의 V-O bond보다 그 길이가 짧고 이중결합으로 되어있다 [17, 51]. 이는 리튬이온이 들어감에 따라 다양한 상으로 변한다고 잘 알려져 있다. 리튬이온이 단위  $Li_xV_2O_5$  1분자당  $x < 0.1$  일 경우  $\alpha$ 상으로 존재하며  $0.35 < x < 0.7$  일 경우  $\epsilon$  상으로,  $0.9 < x \leq 1$  일 경우  $\delta$  상으로 상 변화를 겪는다. 이렇게 리튬이온이 단위  $Li_xV_2O_5$  1분자당 1개까지만 들어가게 되면 그 상은 거의 변하지 않는 상태로 유지된다 ( $> 3$  V (vs.  $Li/Li^+$ ),  $147 \text{ mA h g}^{-1}$ ). 그렇지만 리튬이온이 단위  $Li_xV_2O_5$  1분자당 2개 들어가게 되면 ( $> 2$  V (vs.  $Li/Li^+$ ),  $295 \text{ mA h g}^{-1}$ ) 그 상은  $\gamma$  상으로 변하게 되며 이때 상은 많이 뒤틀리게 된다. 하지만 다시 리튬이온을 빼주게 되면 2개가 거의 완벽하게 가역적으로 빠질 수 있다. 이렇게 리튬이온이 2개까지만 들어가면 리튬이온의 가역적 삽입/탈리에 전혀 문제가 되지 않지만 문제는 리튬이온이 3개 들어갔을 때 일어난다. 전압을 1.5 V (vs.  $Li/Li^+$ )까지 낮추게 되면 리튬이온이 3개까지 들어가게 되며 ( $442 \text{ mA h g}^{-1}$ ) 이때 layered structure의  $\alpha$ - $V_2O_5$ 는 rock-salt structure의  $\omega$ - $Li_3V_2O_5$  상으로 비가역적 상변화를 일으킨다. 이  $\omega$ - $Li_3V_2O_5$ 는 전압을 올려 리튬이온을 빼주더라

도 완벽히 리튬이온이 빠지지 않고 원래의  $\alpha$ - $V_2O_5$  상으로 돌아가지 않는다. 이때 리튬이온은  $\omega$ - $Li_xV_2O_5$  상을 유지한 채 one phase reaction으로 빠져나가게 되는데 rock-salt structure의  $\omega$ - $Li_xV_2O_5$  상은 리튬이온 확산통로가 잘 발달된 layered structure의  $\alpha$ - $V_2O_5$ 와는 달리 리튬이온 확산통로가 막혀있는 구조이기 때문에 리튬이온이 탈리될 때 많은 과전압이 걸리게 된다 [52-54]. 한편, 결정질  $V_2O_5$ 를 0 V (vs.  $Li/Li^+$ )까지 충전해준 경우 리튬이온이 더 많이 들어가게 되지만 방전시 많은 양의 리튬이온이 빠져 나오지 못해 첫 번째 사이클 효율이 50% 밖에 되지 않는다 [55]. 또한 용량을 늘리기 위해 표면적이 큰  $V_2O_5$  (BET = 400~1000  $m^2/g$ )를 합성하여 테스트 한 연구가 있지만 충전시 대부분의 리튬이온은 표면의 부반응에 의해 소모되어 방전시 빠져 나오지 못해 가역성이 좋지 않았다 [56-59]. 결국  $V_2O_5$ 의 용량을 늘리기 위한 시도는 많이 있었지만 가역성이 떨어진다는 결정적인 문제점이 한계로 작용되고 있다.

Insertion-type의 금속산화물 중 결정질 타이타늄 이산화물 ( $TiO_2$ )은 그 상의 종류가 anatase, rutile,  $TiO_2(B)$  등으로 다양하지만 리튬이온 저장에 가장 좋은 성능을 보이는 anatase 상에 대한 연구가 가장 많이 이루어졌다 [60]. Anatase  $TiO_2$ 는  $TiO_6$  octahedra의 distorted edge-sharing으로 구성된 1D zigzag chain이 stacking되어 3D network를 가지고 있는 물질이다 (space group  $I41/amd$ ) [61]. 이러한 stacking은 anatase framework에 empty zigzag channel (octahedral site)을 만들어 주어 여기에 리튬이온이 들어갈 수 있게 된다. 이 모든 channel에 리튬이온이 들어가게 되면 화학 양론상  $Li_1TiO_2$  (space group  $I41/amd$ ) 상이만 들어지지만 실제적으로 가능하지 않다. 대부분의 anatase  $TiO_2$ 는 리튬이온을

단위  $\text{TiO}_2$  1분자당 0.5개만을 넣는 1.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 이상의 반응을 통해 168  $\text{mA h g}^{-1}$ 의 용량만을 사용한다. 이때 tetragonal structure  $\text{TiO}_2$  (space group  $I41/amd$ )는 orthorhombic structure  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  (space group  $Imma$ )로 상변화를 겪게 되며, empty zigzag channel (octahedral site)이 반만 차게 된다 [62-68]. 이러한 상변화는 4%의 unit cell 부피변화를 초래하며 방전시 가역적으로 원래상인 tetragonal structure  $\text{TiO}_2$ 로 돌아가게 되어 용량적인 가역성도 뛰어나다 [41]. 하지만 용량을 늘리기 위해 1.5 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ )보다 낮은 전압을 걸어주게 되면 저항이 급증하여 voltage drop이 심각해 진다. 이렇게 단위  $\text{TiO}_2$  1분자당 0.5 개 이상의 리튬이온이 들어갈 때 저항이 급증하는 이유는 이미 절반의 empty zigzag channel (octahedral site)이 리튬이온으로 채워져 있는 상태에서 더 많은 리튬이온이 들어오게 되면 표면 쪽의 empty zigzag channel (octahedral site)이 꽉 차게 됨에 따라 리튬이온 이동 통로를 막게 되고 이에 따라 리튬 이온이 벌크 안쪽까지 들어가게 되는 확산속도가 급격히 감소하기 때문이다 [69]. 하지만  $\text{TiO}_2$ 를 나노사이즈로 합성하면 확산거리를 줄일 수 있어 확산 저항이 감소하게 되고 리튬이온을 1개까지 넣어 tetragonal structure  $\text{Li}_1\text{TiO}_2$  (space group  $I41/amd$ )상까지 얻을 수 있다 [70, 71]. 하지만 나노사이즈의 물질은 표면 부반응을 많이 일으키며 결국 가역성을 보장하기 힘들다 [72].

이번 연구는 바나듐 오산화물 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )과 타이타늄 이산화물 ( $\text{TiO}_2$ )과 같은 금속산화물을 0 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) 근처까지 전압을 내려 더 많은 리튬이온을 넣더라도 가역성이 떨어지지만 않는다면 리튬이온전지의 음극재로서 좋은 물질이 되지 않을까라는 동기로 시작하게 되었다. 앞서 살펴본 바와 같이 이 두 물질은 전압을 낮춰 리튬이온을 더 넣게 되면 비가역적 상변화 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )

혹은 리튬이온 이동통로 차단 ( $\text{TiO}_2$ )으로 인해 리튬이온이 trap되어 가역성을 잃게 된다. 이러한 결정적인 단점은 구조적인 문제 때문에 발생한다는 전제하에 애초에 결정구조자체를 없애버리면 이러한 문제가 해결될 것으로 판단되어 연구를 진행하였다. 즉, 결정성 물질의 리튬이온 저장 공간에 들어간 리튬이온은 비가역적 상변화 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )를 일으키거나 리튬이온 이동통로를 차단 ( $\text{TiO}_2$ )하지만, 비정질 물질의 정형화되지 않은 공간 (nonequivalent site; defect and disordered site)에 리튬이온이 들어가게 된다면 이러한 문제점이 해결 될 것이라 예측하였다. 이러한 추측을 증명하기 위해 바나듐 오산화물 ( $\text{V}_2\text{O}_5$ )과 타이타늄 이산화물 ( $\text{TiO}_2$ )을 비정질로 합성하였다. 특히 여기서 중요한 점은 나노사이즈로 합성하거나 표면적을 크게 합성한다면 표면의 부반응이 심각할 수 있어 마이크론 (micron) 크기로 표면적을 작게 ( $< 20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) 합성하였다. 이렇게 합성된 비정질 바나듐 오산화물 ( $a\text{-V}_2\text{O}_5$ )과 비정질 타이타늄 이산화물 ( $a\text{-TiO}_2$ )을 전기화학 분석 및 물질 분석을 통해 결정성 물질 ( $c\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $c\text{-TiO}_2$ )과 비교해 보았다. 특히 리튬이온의 가역성 및 이에 따른 전기화학적 사이클성능과 속도특성에 대해 더 자세히 비교 분석해보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 활물질 합성

#### 2.1.1. 다양한 바나듐 오산화물 ( $V_2O_5$ )의 합성

비정질 바나듐 오산화물 ( $a\text{-}V_2O_5$ )은 다음의 간단한 precipitation method를 통해 합성하였다. 우선, 1.63 g의  $VOSO_4$  (Sigma-Aldrich, 97%)를 100 ml의 de-ionized water에 녹인 후, 이 용액을 air-purged  $NH_4OH$  용액에 천천히 떨어뜨려줬다. 이때, 갈색의 침전물이 생기는데 이 침전물을 원심분리기를 통해 용액과 분리시킨 후 ethanol로 씻어줬다. Ethanol을 통한 세척과 원심분리기를 통한 분리를 5회 이상 반복해 깨끗한 powder를 얻었다. 이때 주의해야 할 사항은 이 침전물을 물로 세척해주면 녹기 때문에 꼭 ethanol로 세척해줘야 한다. 이렇게 얻은 powder를  $100^\circ C$ 의 진공오븐에서 24시간동안 말려주어 비정질 바나듐 오산화물을 얻었다.

결정질 바나듐 오산화물 ( $c\text{-}V_2O_5$ )은 위에서 합성한 비정질 바나듐 오산화물을 air 분위기에서  $600^\circ C$ 의 온도로 3시간 동안 열처리를 해주어 만들었다. 이 결정질 바나듐 오산화물을 Ar 분위기에서 12시간동안 high energy ball milling (SPEX 800 shaker mill)을 통해 볼밀링한 바나듐 오산화물 ( $bm\text{-}V_2O_5$ )을 만들 수 있었다.

비정질 바나듐 오산화물의 표면에 존재하는 hydroxyl group은 낮은 농도의 *n*-butyl lithium (*n*-BuLi)을 통한 표면 처리로 제거 할 수 있었다. 0.5g의 비정질 바나듐 오산화물을 0.05M 농도의 *n*-butyl lithium/hexane solution (Sigma-Aldrich) 50 ml에 넣고 12시간 동안 stirring 시켜주었다. 이렇게 표면 처리된



powder는 원심분리를 통해 용액과 분리해주고 hexane으로 여러 차례 (5회 이상) 세척을 해준 후 100°C의 진공오븐에서 24시간동안 건조시켜주었다. 이런 과정을 통해 표면이 개질된 비정질 바나듐 오산화물 ( $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*n*-BuLi treated))을 만들 수 있었다.

### 2.1.2. 다양한 타이타늄 이산화물 (TiO<sub>2</sub>)의 합성

비정질 타이타늄 이산화물 ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>)은 다음의 precipitation process를 통해 합성하였다. 우선, 타이타늄 전구체인 TiOSO<sub>4</sub> (Alfa Aesar) 10 g을 500 ml deionized water에 녹여줬다. 이때, 이 전구체는 강한 stirring을 3시간이상 해줘야 투명하게 녹는다. 이렇게 녹은 용액을 70°C로 가열시켜주면 흰색 침전물이 떨어지는데 이렇게 침전이 생기기 시작할 때부터 한 시간을 70°C로 유지시켜 aging을 해 준 후 온도를 상온으로 내려줬다. 이렇게 만들어진 침전물을 원심분리를 통해 용액과 분리시켜준 후 deionized water로 세척을 5회 이상 해줬다. 세척된 이 침전물을 100°C의 진공오븐에서 24시간동안 건조를 시켜 준 후 300°C의 진공오븐에서 2시간동안 열처리를 하여 비정질의 타이타늄 이산화물을 얻었다.

결정질 타이타늄 이산화물 ( $c$ -TiO<sub>2</sub>)은 비정질 타이타늄 이산화물을 air 분위기에서 550°C로 3시간동안 열처리를 해주면 쉽게 얻을 수 있었다.

비정질 타이타늄 이산화물의 표면에 존재하는 hydroxyl group 역시 낮은 농도의 *n*-butyl lithium (*n*-BuLi)을 통한 표면 처리로 제거하여 표면이 개질된 비정질 타이타늄 이산화물 ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated))을 합성하였다. 방법은 앞서 설명한 바나듐 오산화물에서의 처리방법과 동일하다.

## 2.2. 전기화학 분석

### 2.2.1. 전기화학 셀 제작

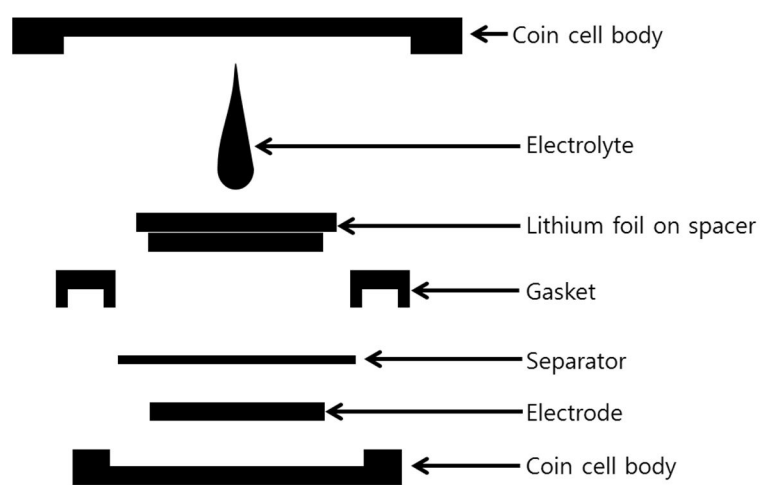
합성한 활물질의 전기화학 테스트를 하기 위해 coin-type cell (2032-type)을 제작하였다. Figure 2에서 보듯 coin-type cell은 cell body안에 성능테스트를 하고자 하는 전극 (electrode), 상대극 및 기준전극으로 사용되는 lithium foil, 이 두 극을 분리시켜주는 분리막 (separator), 이온의 이동을 위한 전해질 (electrolyte)을 넣어 주고 두 극의 단락을 막아주기 위해 중간에 gasket을 끼워 조립하였다. 이 모든 과정은 공기와 수분에 민감하기 때문에 Ar-filled glove box 안에서 이루어졌다.

본 연구에서 사용한 전극은 다음과 같이 제작되었다. 활물질 ( $V_2O_5$ ,  $TiO_2$ ), 도전재 (Super P) 그리고 바인더 (poly(vinylidene fluoride) (PVdF))를 8:1:1의 질량비로 *N*-methyl pyrrolidone (NMP)을 이용하여 섞어준 후 이 슬러리를 구리 (Cu) foil 위에 도포시켜줬다. 이 도포된 전극을  $120^{\circ}C$ 에서 12시간 동안 건조하여 미세 수분을 제거해 준 후 roll-press를 통해 압착해주었다.

본 연구에서 사용된 모든 전해질은 1M  $LiPF_6$  in ethylene carbonate (EC) and dimethyl carbonate (DMC) (1:2 vol. %)을 사용하였으며, 분리막은 polypropylene (PP)/polyethylene(PE)/polypropylene(PP)으로 구성된 고분자 필름을 사용하였다.

### 2.2.2. 전기화학 충방전 테스트

전기화학 충방전 테스트는 constant current (CC)를 통해 전류를 인가해 주었으며  $V_2O_5$  셀은  $100\text{ mA g}^{-1}$ 으로  $TiO_2$  셀은  $35\text{ mA g}^{-1}$ 의 전류밀도로 충방전 해주었다. 이때 전압범위는 0.01~3.0 V (vs.  $Li/Li^+$ )로 설정해주었다.



**Figure 2.** Schematic diagram of coin-type cell.

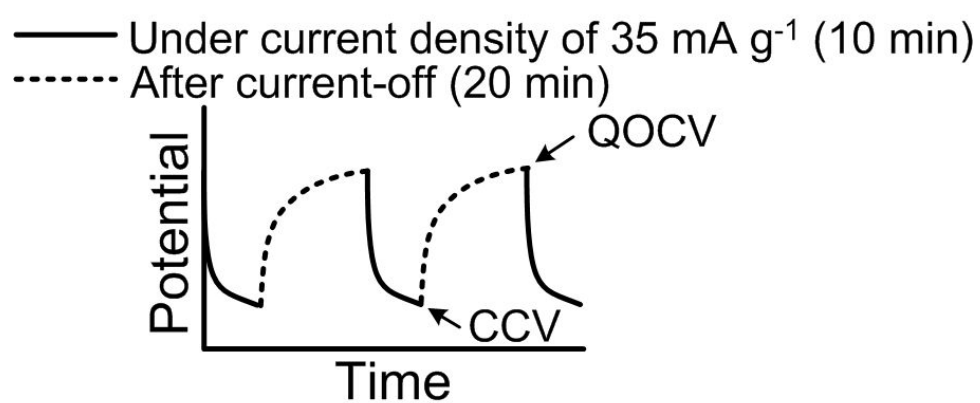
전극의 속도특성 (rate capability)을 측정하기 위해 다음과 같이 전류밀도를 점진적으로 변화시켜 충방전 테스트를 실시하였다.  $V_2O_5$  셀은 lithiation current density를  $100 \text{ mA g}^{-1}$ 로 고정시키고 de-lithiation current density만을 100, 500, 1000, 2000, 3000, 5000 그리고  $100 \text{ mA g}^{-1}$ 로 변화시켜 주었다.  $TiO_2$  셀은 lithiation/de-lithiation current density를 35, 70, 100, 200, 300, 500 그리고  $35 \text{ mA g}^{-1}$ 로 변화시켜 주었다. 이때 전압범위는 0.01~3.0 V (vs.  $Li/Li^+$ )로 설정해주었다.

$TiO_2$  셀에서의 Galvanostatic intermittent titration technique (GITT) 테스트는 figure 3에서 나타난 것처럼 0.01~3.0 V (vs.  $Li/Li^+$ )의 전압범위 안에서  $35 \text{ mA g}^{-1}$ 의 current pulse를 10분동안 부과한 뒤 closed-circuit voltage (CCV)를 측정하고 전류를 끊어준 후 20분 후 quasi-open-circuit voltage (QOCV)를 측정하였다. 내부저항 (internal resistance)은 CCV와 QOCV의 차이를 부과해준 전류로 나눠주어 산출하였다.

## 2.3. 물질 분석

### 2.3.1. 물질 형상 및 구조 분석

물질의 형상을 분석하기 위해 field-emission scanning electron microscope (FE-SEM, JEOL JSM-6700F)과 high-resolution electron microscope (HR-TEM, JEOL JEM-2100F)를 사용하였다. 또한 물질의 구조를 분석하기 위해 D8 advance diffractometer (Bruker)를 이용하여 X-ray diffraction pattern을 얻었다. 물질의 미세구조 및 산화수 측정을 위해 Pohang Light Source (PLS, ring current: 120-170 mA at 2.5 GeV)를 통해 vanadium K-edge ( $E_0=5465.1 \text{ eV}$ )와 titanium K-edge ( $E_0=4966 \text{ eV}$ ) 부근에서의 X-ray absorption spectroscopy (XAS) 데이터를 얻었다.



**Figure 3.** The experimental scheme of GITT technique.

### 2.3.2. 물질 표면 및 가스 분석

물질의 표면적은 gas absorption analyzer (Micromeritics, ASAP 2010)를 사용해 얻어진 nitrogen adsorption isotherm를 통해 Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area로 알 수 있었다.

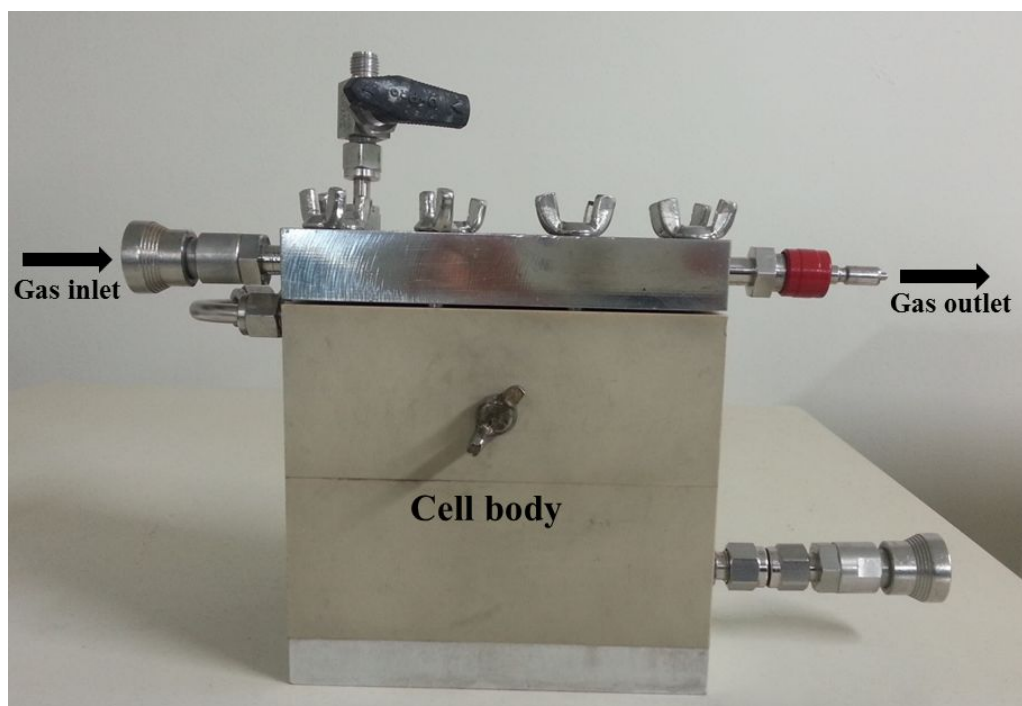
또한 물질의 표면 성분분석을 위해 다음 두 가지 기기를 사용하였다. 첫째로, Fourier-transform infrared (FT-IR) spectrometer (Nicolet 6700, Thermo Scientific)를 통해 FT-IR spectra를 얻었다. 이때 샘플은 KBr와 함께 섞어줘 디스크형태로 압착한 후 투과모드 (transmission mode)로 상온에서 측정하였다. 둘째로, UHV multipurpose surface analysis system (SIGMA PROBE, Thermo Scientific)을 사용하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 분석을 하였다. 결합에너지 (binding energy)는 hydrocarbon으로부터 얻어진 284.5 eV의 C 1s peak으로 조정해주었다. 충전 혹은 방전 후 샘플의 경우 표면의 solid-electrolyte interphase (SEI)를 제거하기 위해 Ar-ion beam (accelerating voltage 3 kV, ion beam current 1 $\mu$ A)을 통해 한 시간 동안 etching 후 spectra를 얻었다.

충방전 과정 중 수소 ( $H_2$ ) 가스의 발생에 대한 분석을 하기 위해 differential electrochemical mass spectroscopy (DEMS) 실험을 하였다. Figure 4의 DEMS 셀은 *in-situ* 가스분석을 위해 직접 실험실에서 제조하였다. Cell body에는 분석하고자 하는 전극과 리튬대극이 분리막을 사이에 두고 고정되어있으며 전극이 완전히 잠길 수 있도록 전해질을 충분히 넣어주었다. Gas inlet 밸브를 통해 carrier gas인 Ar gas가 5ml min<sup>-1</sup>의 속도로 들어가고 gas outlet 밸브를 통해 carrier gas인 Ar gas 뿐만 아니라 전극이 충방전하면서 발생된 gas도 같이 나오게 된다. 이때 나온 gas는 시간에 따라 HPR-20 gas analyzer

(Hidden analytical Ltd.)를 통해 mass signal로 기록되며 이를 통해 셀의 충방전 과정 중 발생하는 gas의 성분과 양을 실시간으로 알 수 있었다. 이때 전압에 따라 발생하는 수소 가스의 양을 분석하기 위해 cyclic voltammetry (scan rate:  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ , voltage range:  $0.01\sim 3.0 \text{ V}$ ) 방법으로 전극을 2 cycle 충방전 해주었다.

### 2.3.3. 물질의 반응전압 예측

물질의 전기화학적 반응전압을 예측하기 위해 first principles calculations을 실시하였다. 이 first principles calculations은 spin-polarized generalized gradient approximation (GGA)과 density functional theory (DFT)에 Perdew–Burke–Ernzerhof exchange-correlation parameterization을 사용하여 수행하였다 [73]. 여기서 plane-wave basis set과 projector-augmented wave (PAW) method는 Vienna ab initio simulation package (VASP)를 통해 구현하였다 [74].



**Figure 4.** DEMS cell for gas analysis during the charge/discharge.



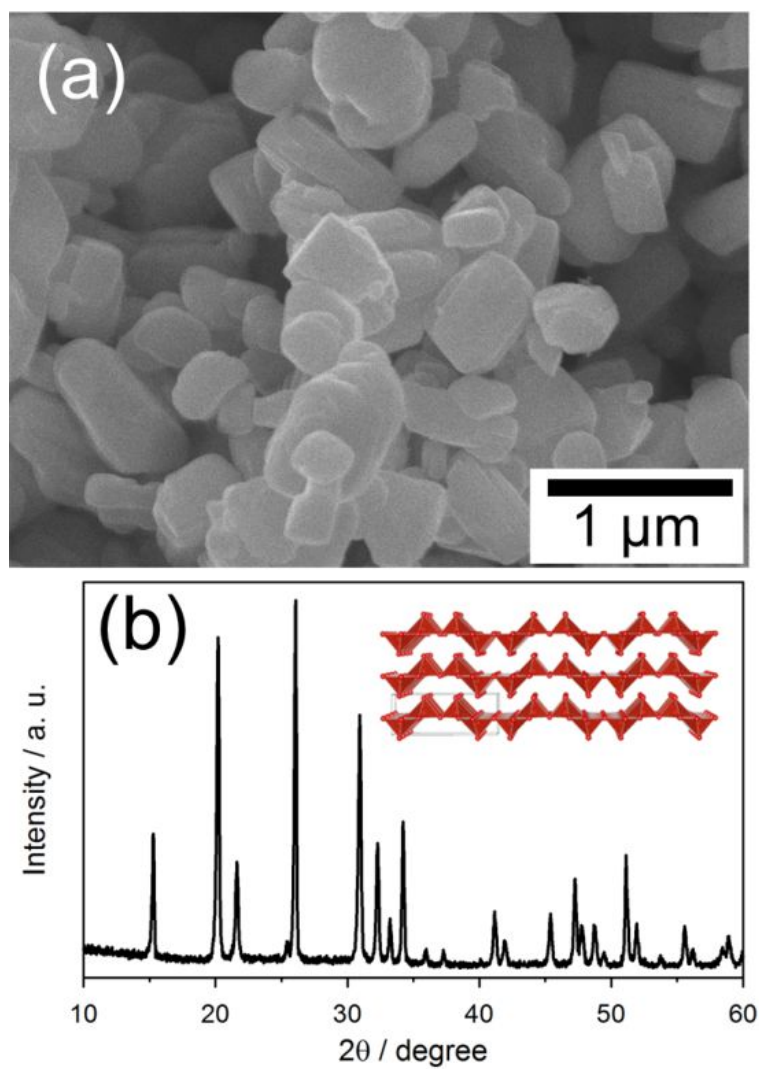
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 바나듐 오산화물 ( $V_2O_5$ )

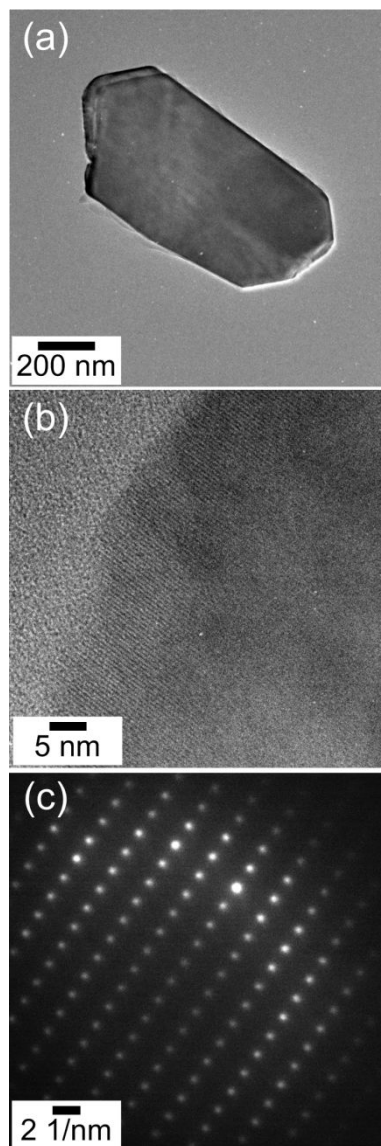
##### 3.1.1. 결정질 바나듐 오산화물 ( $c$ - $V_2O_5$ )의 전기화학적 특성

결정질 바나듐 오산화물( $c$ - $V_2O_5$ )의 전기화학적 테스트를 확인하기 위해  $VOSO_4$  전구체를 사용하여 비정질 바나듐 오산화물 ( $a$ - $V_2O_5$ )을 침전법으로 합성한 후 이 것을  $600^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여  $c$ - $V_2O_5$ 를 합성하였다. Figure 5는 이렇게 합성한  $c$ - $V_2O_5$ 의 FE-SEM 이미지와 XRD 패턴을 보여준다. FE-SEM 이미지 (figure 5a)를 보면  $c$ - $V_2O_5$  파우더의 크기는  $1\ \mu\text{m}$ 보다 약간 작은 상태로 합성되었다는 것을 확인 할 수 있고, XRD 패턴 (figure 5b)을 보면 이는  $\alpha$  상의  $V_2O_5$  (JCPDS #86-2248)와 정확히 일치하는 것을 확인 할 수 있다. 또한 Figure 6의 HR-TEM 분석을 통해 고결정질의  $V_2O_5$ 를 얻었다는 것을 확인 할 수 있다. Figure 6a의  $c$ - $V_2O_5$  파우더 하나를 확대하여 lattice fringe (figure 6b)를 확인해 보면 고결정성 물질에서 확인할 수 있는 잘 배열된 lattice fringe를 볼 수 있다. 또한 electron diffraction (ED) pattern (Figure 6c)을 보면 패턴이 뚜렷하고 선명한 것으로 보아 고결정질의  $V_2O_5$ 를 얻었다는 것을 다시 한번 확인 할 수 있다. 한편, nitrogen adsorption isotherm를 통해 Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area를 분석한 결과  $10\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ 의 표면적을 갖는다는 것을 확인 할 수 있다. 종합해 보면 여러 기기를 통해 물질분석을 한 결과 고결정성을 가지고 있는 나노사이즈가 아닌 마이크로 사이즈의 표면적이 작은  $V_2O_5$ 를 합성했다는 것을 알 수 있었다.

이렇게 합성한  $c$ - $V_2O_5$ 로 전극 (working electrode)을 만들고 리튬을 대극



**Figure 5.** (a) FE-SEM image and (b) XRD pattern of  $c$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ .



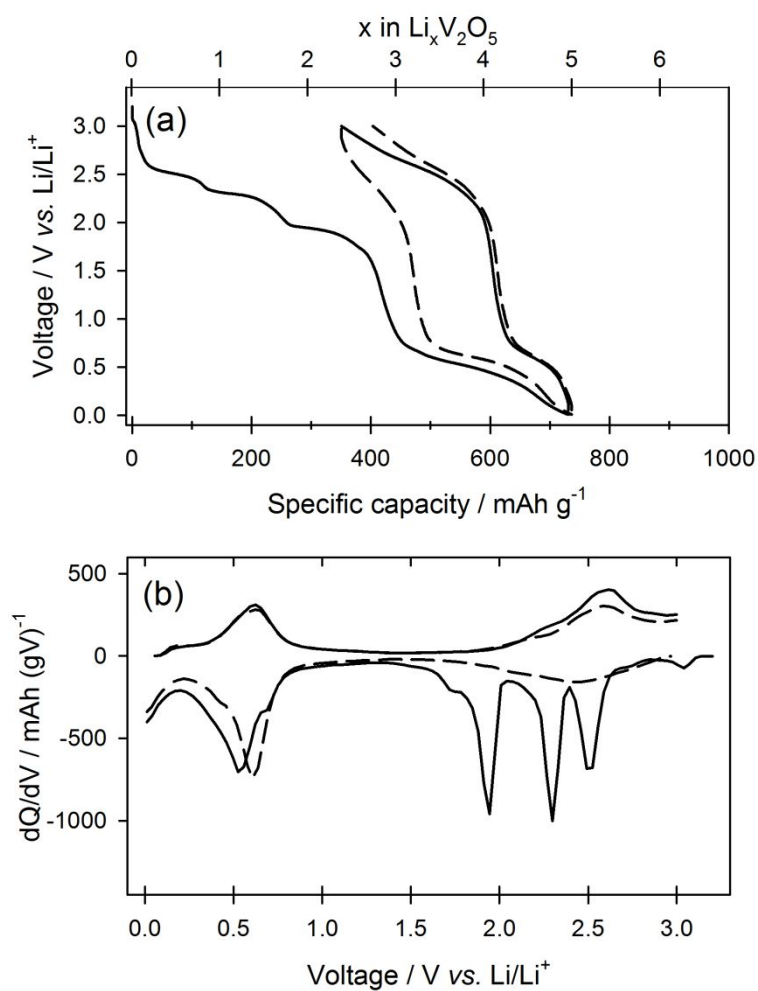
**Figure 6.** (a) HR-TEM image, (b) lattice fringe and (c) electron diffraction pattern of  $c\text{-V}_2\text{O}_5$ .

(counter electrode) 및 기준전극 (reference electrode)으로 사용해 coin-type cell을 제작하여 전기화학 성능을 테스트 해보았다. Figure 7a는 두 사이클 동안 Li/c-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell의 전기화학적 충방전 voltage profile을 나타낸 것이고, figure 7b는 이를 미분하여 얻어진 differential capacity (dQ/dV)를 나타낸다. 첫 번째 lithiation과정중에 1.5 V 이상에서 나타나는 여러 개의 voltage plateau는 리튬이온이 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 layered 구조 안으로 삽입되면서  $\alpha$ 상의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가  $\epsilon$ ,  $\delta$ ,  $\gamma$ 상을 거쳐  $\omega$ 상으로의 구조변이과정을 나타낸다고 잘 알려져 있다 [52-54]. 본 연구에서도  $\alpha$ 상의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가  $\omega$ 상으로 변이되었다는 것을 확인하였다. Figure 8a를 보면 pristine 상태에서  $\alpha$ 상으로 존재하던 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 1.5 V에서 측정한 XRD pattern을 보면  $\omega$ 상의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ( $\omega$ -Li<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [52]로 상변이 되었다는 것을 알 수 있다. 여기서 흥미로운 것은, 이렇게 1.5 V에서  $\omega$ 상으로 변이된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 0.01 V까지 더 lithiation을 시켜주더라도 그 상은 변하지 않은 채  $\omega$ 상을 유지한다는 것이다. 또한 이렇게 한번  $\omega$ 상으로 변이된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 3.0 V의 XRD pattern을 보면 de-lithiation시 그 구조를 유지한 채 리튬이온이 탈리되게 된다는 것을 알 수 있다.

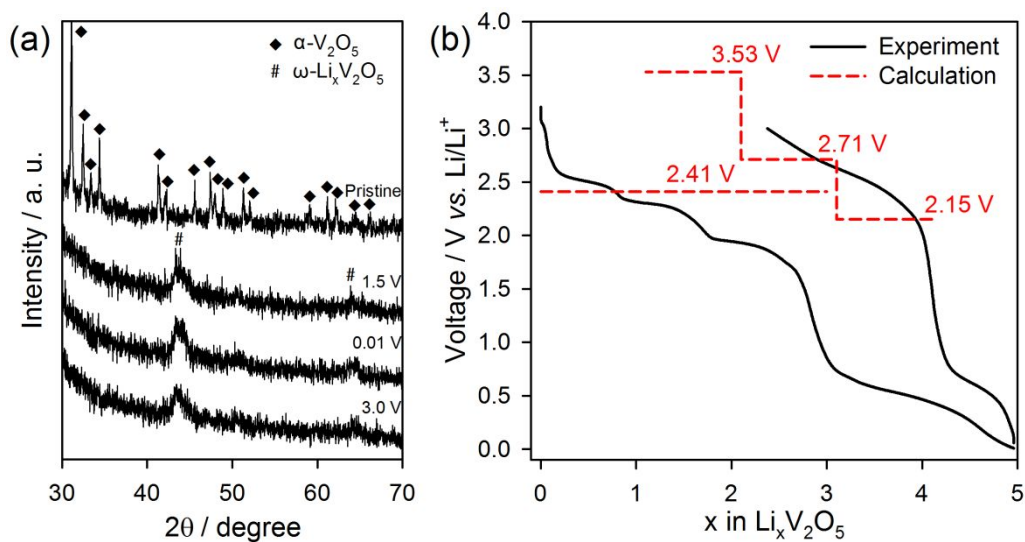
한편, 첫 번째 lithiation시 c-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 단위 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1분자당 약 5개의 리튬이온을 받아들였다. 1.5 V이상에서 3개의 리튬이온을 받아들인 이후 1.0 V 이하에서 2개의 추가적인 리튬이온을 받아들였다. 하지만 de-lithiation시 약 2.6개만의 리튬이온이 탈리되는 것을 확인 할 수 있다. 이는 첫 번째 사이클에서 2.4개의 리튬이온이 비가역적으로 소비되었다는 것을 나타낸다. 이런 비가역의 원인은 크게 두가지로 볼 수 있다. 첫째 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> matrix에서 리튬이온이 trapping되어 나오지 못하는 것과 둘째 전해질 부반응과 표면 solid-electrolyte

interphase (SEI) 생성에 의한 것이다. 두 번째에 의한 것은 그렇게 많아 보이지는 않는다. 그 이유는 이 물질은 파우더 크기가 마이크로 사이즈고 표면적이  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 으로 작기 때문에 전해질 부반응에 의한 리튬이온의 소비는 그렇게 크지는 않을 것이다. 그렇다면 첫 번째 사이클에서 소비된 대부분의 리튬이온은  $\text{V}_2\text{O}_5$  matrix에 trap되었을 가능성이 높는데 그 근거는 figure 7b의  $dQ/dV$  plot과 Fig 8의 *ex-situ* XRD patterns을 통해 어느 정도 유추 할 수 있다.  $dQ/dV$  plot을 보면 1.5 V이상에서 첫 번째 de-lithiation peak 면적이 첫 번째 lithiation peak 면적보다 많이 줄었다는 것과 그 peak 계형이 상당히 바뀌었다는 것을 확인 할 수 있다. 이는 lithiation과 de-lithiation시 반응 메커니즘이 다르며 lithiation시 들어간 리튬이온이 de-lithiation시 충분히 빠져 나오지 못한다는 것을 의미한다. 또한 *ex-situ* XRD patterns (figure 8a)을 보면 첫 번째 lithiation과정중에 초기상태의 구조 ( $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ )는 상변이가 일어나  $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  상이 만들어지고 이렇게 변이된 상은 원래의 상으로 돌아가지 못한다는 것을 확인하였다. 이때 초기상태의 구조인  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  상은 layered structure로 리튬이온의 확산 통로가 많이 열려있어 리튬이온이 쉽게 삽입/탈리가 가능하지만, 상변이가 일어난 후의 구조인  $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  상은 rock-salt structure로 리튬이온의 확산 통로가 막혀있는 형태를 가졌기 때문에 리튬이온의 삽입/탈리가 원활하지 않다 [52-54]. 이러한 구조적 특징 때문에 한번  $\omega\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  상으로 변이되면 리튬이온이 탈리되기 위해서는 많은 저항이 걸리게 되어 de-lithiation을 3.0 V까지 시켜주더라도 많은 양의 리튬이온이 trap된 것으로 보인다. 이렇게 리튬이온이 trap된 원인은 first principles calculations를 통해 예측이 가능하다. Figure 8b는 first principles calculations를 통해 예측한 반응전압과 실험 측정치

를 나타낸다. Lithiation과정중에, layered 구조의  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  상은  $\text{V}_2\text{O}_5$  1분자당 3개의 리튬이온을 받아들여 rock-salt structure의  $\omega$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  상으로 변하는데 이때 계산된 평균 반응전압은 2.41 V이다. 이러한 예측값은 실험 데이터와도 거의 일치한다. 반면 de-lithiation과정중에 layered 구조인  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  상보다 리튬이온 확산이 어려운 rock-salt structure의  $\omega$ - $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  상은 1.5 V이상에서 마지막 3개의 리튬이온을 탈리시키기 위해 더 높은 전압이 필요하다고 계산을 통해 예측되었다. 그 평균전압은 2.80 V였으며 이는 lithiation때의 전압보다 높은 수치이다. 그 마지막 3개의 리튬이온 중에 첫 번째 리튬이온의 탈리 반응전압은 계산을 통해 2.15 V로 예측되었으며 이는 실험을 통해 비슷한 전압에서 리튬이온이 잘 탈리되었다는 것을 확인할 수 있었다. 반면 마지막 3개의 리튬이온 중에 두 번째 리튬이온의 탈리 반응전압은 cut-off 전압인 3.0 V보다 낮은 2.71 V로 예측되었으나 실험에서는 충분히 리튬이온이 빠져나가지 못한 것을 확인할 수 있었는데 이는 과전압의 영향 때문일 것이다. 또한 마지막 3개의 리튬이온 중 세 번째 리튬이온의 탈리 반응전압은 3.53 V로 예측되었다. 이는 cut-off 전압인 3.0 V보다도 높은 수치이기 때문에 이론상 탈리될 수 없으며 역시나 이러한 이유 때문에 실험적으로도 리튬이 빠져나오지 못했다. 이렇게  $c$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 는 비가역적 상변화로 인해 리튬이온의 삽입 반응전압과 탈리 반응전압의 차이가 발생하는 것을 first principles calculations를 통해 예측 할 수 있었고 이 때문에 리튬이온이 가역적으로 탈리되지 못한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 비가역적 상변화에 의한 리튬이온 소모로 인해  $c$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 첫 번째 사이클 효율은 52% (lithiation 용량:  $731 \text{ mA h g}^{-1}$ , de-lithiation 용량:  $381 \text{ mA h g}^{-1}$ )로 작게 나타났다.



**Figure 7.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity (dQ/dV) plots obtained from Li/c-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell. The solid and dashed line represents the first and second voltage profile, respectively.



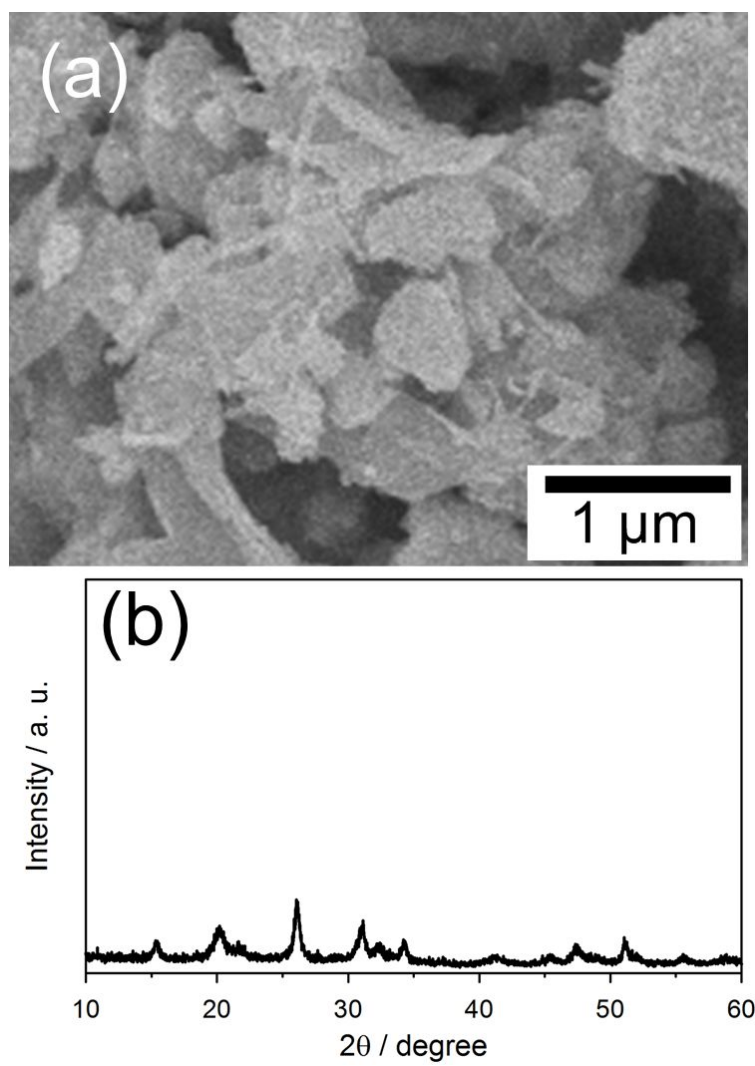
**Figure 8.** (a) XRD patterns obtained from the  $c$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  electrode ( $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ , JCPDS #86-2248) after lithiation (1.5 V and 0.01 V) and de-lithiation (3.0 V) and (b) calculated voltage and galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profile in first cycle obtained from  $\text{Li}/c\text{-V}_2\text{O}_5$  cell.



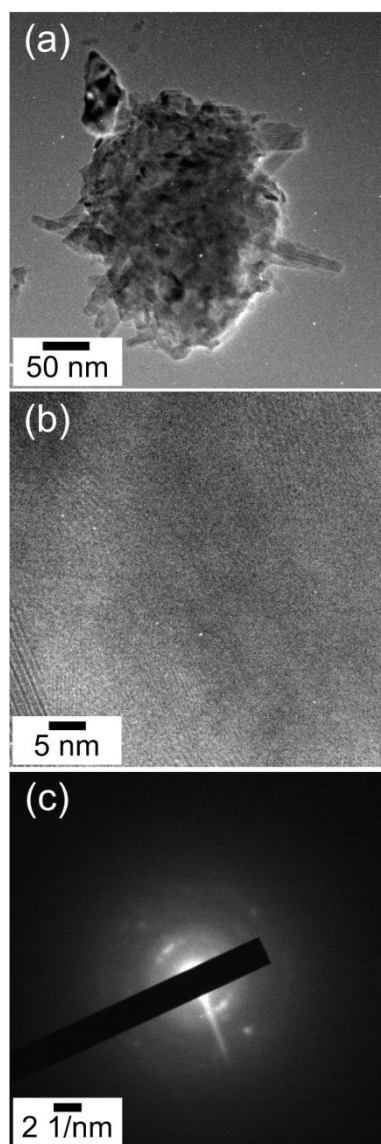
### 3.1.2. 볼밀링한 바나듐 오산화물 ( $bm\text{-V}_2\text{O}_5$ )의 전기화학적 특성

물리적인 구조적 결함을 갖는  $\text{V}_2\text{O}_5$ 를 합성하기 위해 결정질 바나듐 오산화물을 Ar 분위기에서 12시간동안 high energy ball milling을 해주었다. Figure 9a, b는 이렇게 합성한 볼밀링한 바나듐 오산화물 ( $bm\text{-V}_2\text{O}_5$ )의 FE-SEM 이미지와 XRD 패턴을 나타낸다. 이를 통해  $bm\text{-V}_2\text{O}_5$ 는  $c\text{-V}_2\text{O}_5$ 와 그 파우더 크기는 비슷하지만 그 구조가 많이 깨졌다는 것을 볼 수 있다. FE-SEM을 통해 파우더의 모양은 약간 변화했지만 그 크기는  $c\text{-V}_2\text{O}_5$ 와 거의 비슷한 것을 확인할 수 있고, XRD peak의 intensity가  $c\text{-V}_2\text{O}_5$ 와 비교해보면 많이 줄었고 그 sharpness가 감소한 것을 보아 구조가 많이 깨졌다는 것을 확인할 수 있다. 또한 figure 10a의  $bm\text{-V}_2\text{O}_5$ 파우더 하나를 확대해 보면 (figure 10b) 그 lattice fringe가  $c\text{-V}_2\text{O}_5$ 보다 선명하게 보이지 않고 약간의 lattice fringe만이 random하게 보인다. 그리고 figure 10c의 ED-pattern도 잘 보이지 않고 약간의 포인트만 존재하는 것을 보아 구조적 결함이 많고 결정성이 떨어지는  $\text{V}_2\text{O}_5$ 가 합성되었다는 것을 확인할 수 있다.

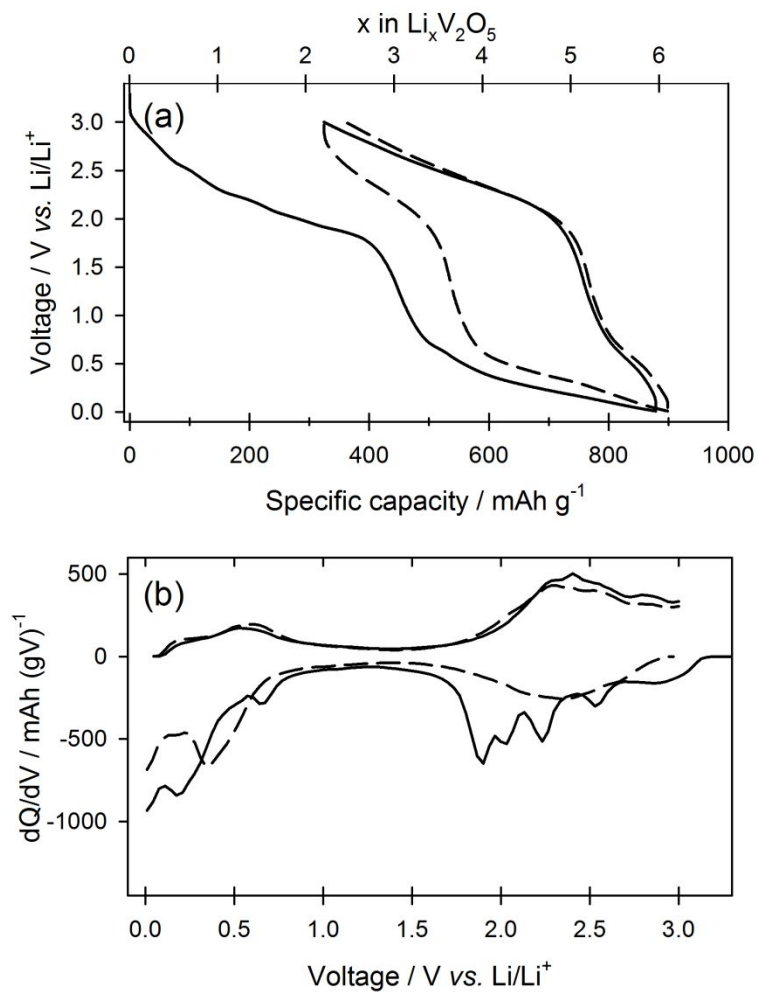
이렇게 합성한  $bm\text{-V}_2\text{O}_5$ 로 전극 (working electrode)을 만들고 리튬을 대극 (counter electrode) 및 기준전극 (reference electrode)으로 사용해 coin-type cell을 제작하여 전기화학 성능을 테스트 해보았다. Figure 11a는 두 사이클 동안  $\text{Li}/bm\text{-V}_2\text{O}_5$  cell의 전기화학적 충방전 voltage profile을 나타낸 것이고, figure 11b는 이를 미분하여 얻어진 differential capacity ( $dQ/dV$ )를 나타낸다. 여기서  $c\text{-V}_2\text{O}_5$ 와 비교해보면 크게 두 가지 차이가 발견된다. 첫 번째로는, 첫 번째 lithiation시  $c\text{-V}_2\text{O}_5$ 에서 뚜렷했던 voltage plateau가 약간 사라지고 voltage slope이 약간 생겼다.  $dQ/dV$  plot을 보면 그 차이를 더 선명하게 볼 수 있는데



**Figure 9.** (a) FE-SEM image and (b) XRD pattern of  $bm\text{-V}_2\text{O}_5$ .



**Figure 10.** (a) HR-TEM image, (b) lattice fringe and (c) electron diffraction pattern of *bm*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



**Figure 11.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity ( $dQ/dV$ ) plots obtained from  $\text{Li}/bm\text{-V}_2\text{O}_5$  cell. The solid and dashed line represents the first and second voltage profile, respectively.

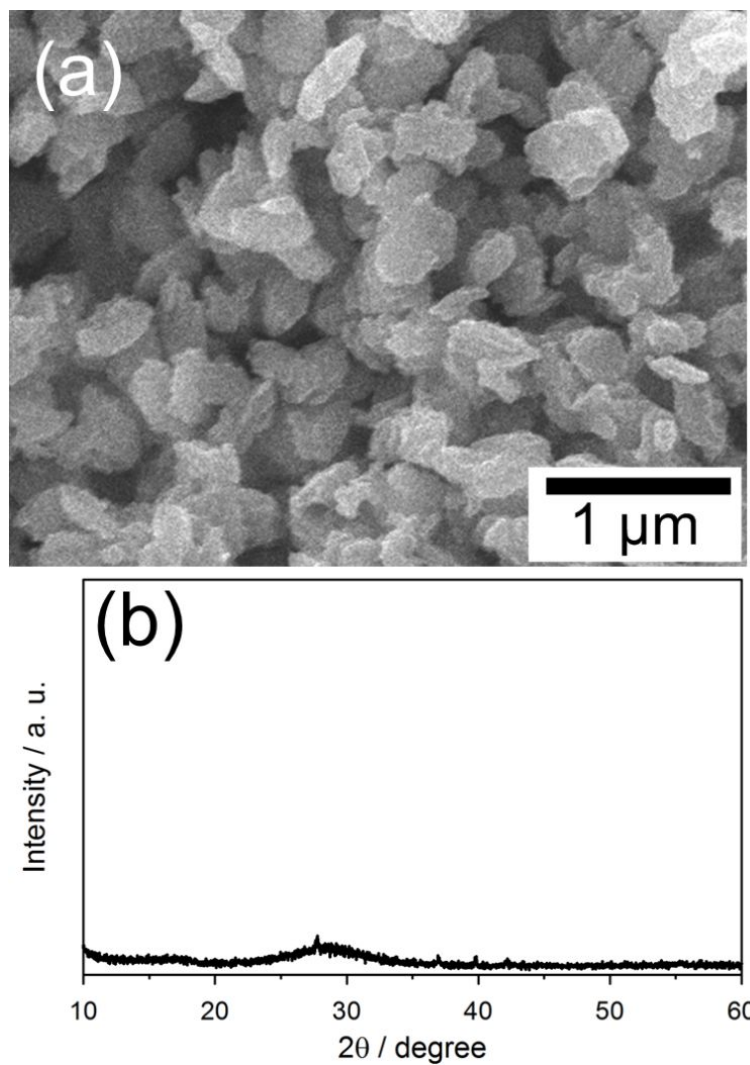
특히 1.5 V 이상에서 보이는 여러 개의 선명한 peak들이 이 샘플에서는 많이 사라지고 broad해졌다. 둘째로,  $c\text{-V}_2\text{O}_5$ 에서 52%였던 첫 번째 사이클 가역성이  $bm\text{-V}_2\text{O}_5$  샘플에서는 63% (lithiation 용량:  $879\text{ mA h g}^{-1}$ , de-lithiation 용량:  $554\text{ mA h g}^{-1}$ )까지 증가하였다. 이 두 샘플의 차이가 단지 불밀링의 유무 밖에 없기 때문에 이런 차이가 생긴 이유도 바로 불밀링에 의한 것이라 판단해도 될 것이다. 즉,  $bm\text{-V}_2\text{O}_5$  샘플은  $c\text{-V}_2\text{O}_5$  샘플을 불밀링을 통해 물리적으로 구조적 결함을 만들어준 샘플이고 바로 이러한 구조적 차이로 인해 voltage profile과 가역성의 차이가 발생했다고 판단된다. 하지만 이 샘플은 완벽한 비정질의 물질이 아니기 때문에 정확한 분석을 위해 완벽한 비정질 물질이 필요했다.

### 3.1.3. 비정질 바나듐 오산화물 ( $a\text{-V}_2\text{O}_5$ )의 전기화학적 특성

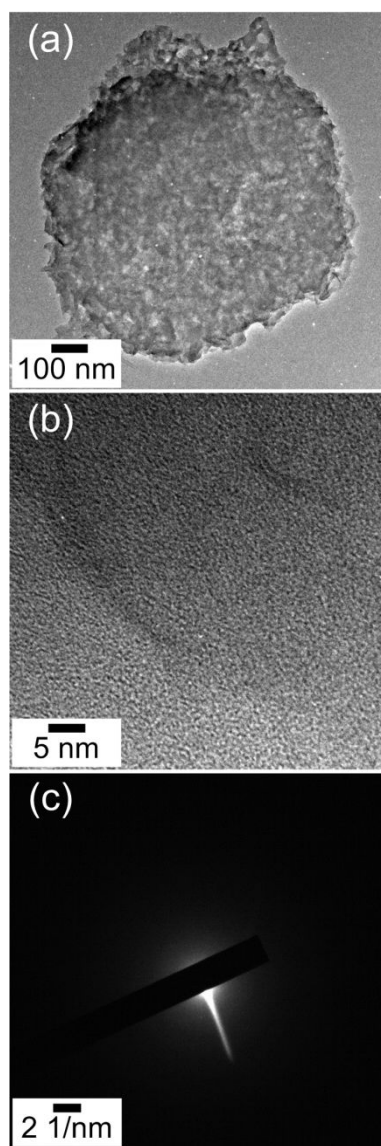
앞에서 구조적 결함은 리튬이온 저장 특성을 변화시킨다는 것을 확인했다. 하지만 완벽한 비정질 물질이 아니었기 때문에 보다 결정성이 떨어지는 완벽에 가까운 비정질 물질의 합성이 필요했다. 그래서 수계 시스템으로 precipitation을 통한 비정질 물질을 합성하였다. 바나듐의 전구체인  $\text{VO}_2\text{SO}_4$ 를 물에 녹여주면 vanadium aquo cation의 형태로 존재하며 이를  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와 같은 염기성 물질에 넣어주면 산성인 vanadium aquo cation에서  $\text{H}^+$ 가 빠져 나와 염기의  $\text{OH}^-$ 와 만나 물이 생성되면서 비정질의  $\text{V}_2\text{O}_5$ 가 형성된다. 그리고 이를 고온열처리를 하지 않고  $100^\circ\text{C}$ 에서 진공으로 건조를 시켜 수분만 제거하면 비정질 바나듐 오산화물( $a\text{-V}_2\text{O}_5$ )을 얻을 수 있다. 이렇게 합성한  $a\text{-V}_2\text{O}_5$ 의 FE-SEM 이미지와 XRD 패턴은 figure 12에서 보여진다. 그 크기는 앞의 두 샘플과 거의 비슷한  $1\text{ }\mu\text{m}$ 보다 약간 작은 상태이다 (figure 12a). 또한 XRD

패턴 (figure 12b)을 보면 peak이 전혀 보이지 않는다. 이는 결정성이 없는 비정질이라는 것을 의미한다. Figure 13a의  $a\text{-V}_2\text{O}_5$  파우더 하나를 확대하여 lattice fringe (figure 13b)를 확인해 보면 규칙적인 lattice fringe를 전혀 볼 수 없다. 또한 ED-pattern (Figure 13c)을 보면 회절 되어 나온 패턴이 하나도 보이지 않는 것으로 보아 이 물질은 거의 완벽한 비정질 물질이라 할 수 있다. 한편, nitrogen adsorption isotherm를 통해 Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area를 분석한 결과  $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 표면적을 갖는다는 것을 확인 할 수 있었고 이는  $c\text{-V}_2\text{O}_5$  ( $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )와 거의 비슷한 수치라 할 수 있다.

이렇게 합성한 두 샘플 ( $c\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $a\text{-V}_2\text{O}_5$ )의 산화수와 미세 구조를 확인하기 위해 X-ray absorption spectroscopy (XAS) 분석을 실시하였다. Figure 14는 두 샘플의 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectra를 나타낸다. 대개  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 산화수는 pre-edge로 알 수 있는데 이는 바나듐 사이트의 centrosymmetry가 깨졌을 때 1s-3d dipole forbidden transition에 의해 나타난다 [75, 76]. 그리고 그 pre-edge의 크기와 위치는 local geometrical symmetry에 민감하게 변화된다 [75-78]. 여기서 두 샘플 모두 pre-edge의 intensity와 위치가 거의 일치하는 것을 봐서 산화수가  $\text{V}^{5+}$ 로 거의 비슷하다고 볼 수 있다.  $a\text{-V}_2\text{O}_5$ 의 pre-edge intensity가  $c\text{-V}_2\text{O}_5$ 보다 약간 작은 이유는  $\text{VO}_5$  square pyramid의 local structure를 갖고 있는  $c\text{-V}_2\text{O}_5$ 보다  $a\text{-V}_2\text{O}_5$ 의 local structure가 더 symmetric하기 때문이라 판단된다. 한편, figure 15의 Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) 분석을 통해 두 샘플의 미세 구조를 비교해보았다.  $c\text{-V}_2\text{O}_5$ 의 FT peak들 중 1.0-2.5 Å의 peak은 V-O first coordination sphere에 의한 것이고 2.5-3.4 Å의 peak은 두 이웃한 바나듐 이온 (V-V, second coordination sphere)



**Figure 12.** (a) FE-SEM image and (b) XRD pattern of  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$ .

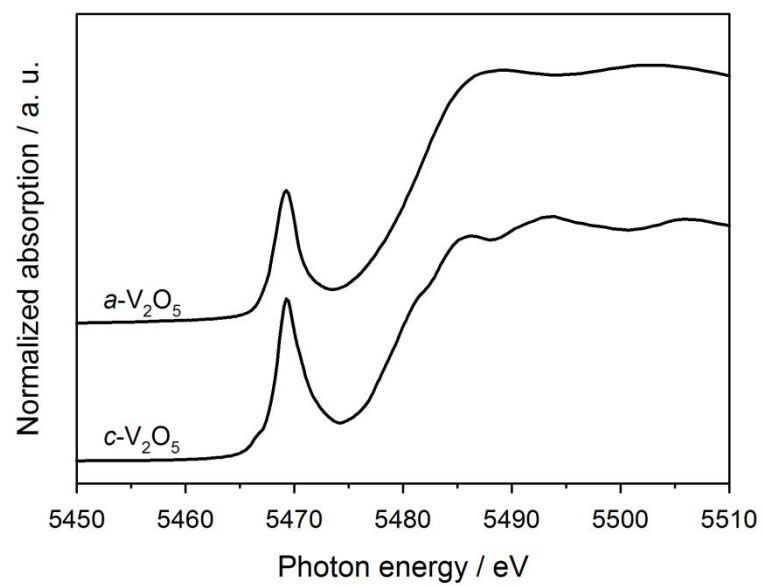


**Figure 13.** (a) HR-TEM image, (b) lattice fringe and (c) electron diffraction pattern of  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

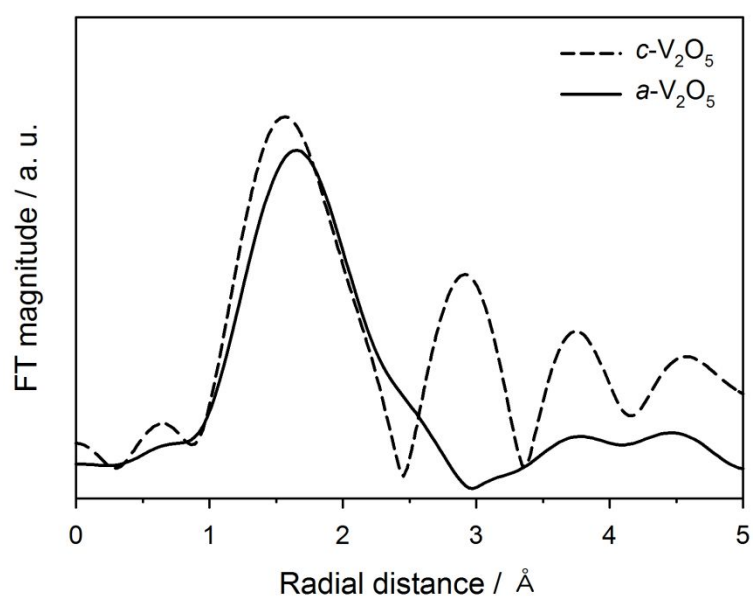


에 의한 것이다 [79-81]. 또한 3.4 Å 이후의 peak들도 뚜렷이 보이는 것을 봐서 long range ordering이 많다는 것을 알 수 있다. 하지만  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 V-O first coordination sphere에 의한 peak은 잘 나타나지만 V-V second coordination sphere에 의한 peak은 shoulder 형태로 약하게 나타난다. 또한 3 Å 이후의 peak은 거의 보이지 않는 것을 보아 long range ordering은 잘 성장되지 않았고 short range ordering이 대부분을 차지한다는 것을 알 수 있다.

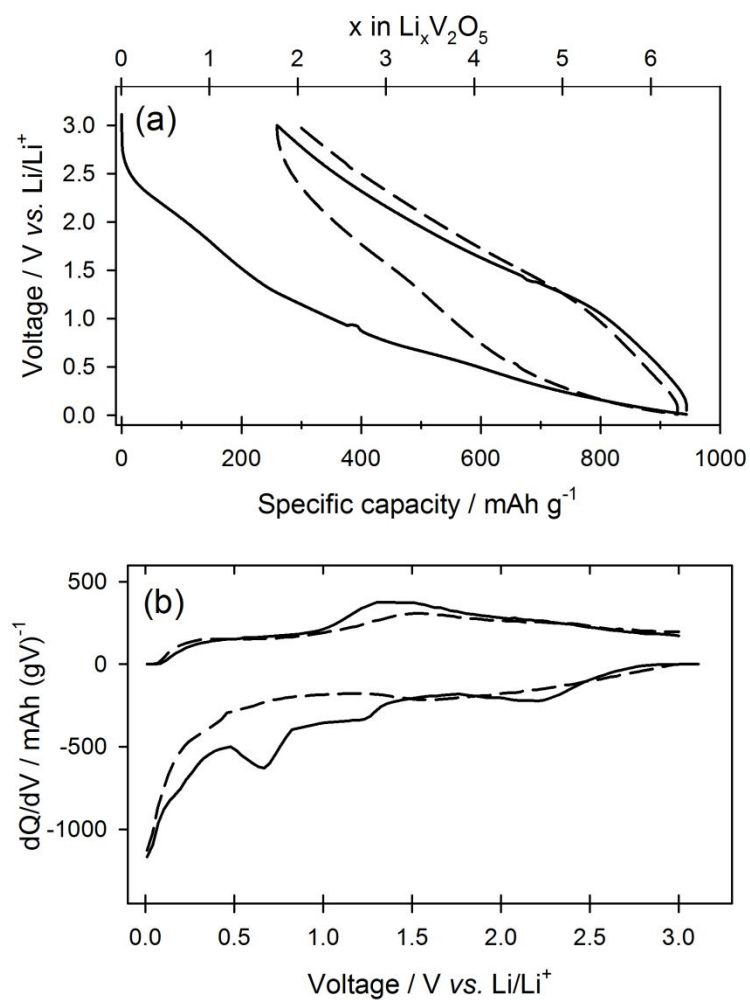
Figure 16a는 두 사이클 동안 Li/ $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell의 전기화학적 충방전 voltage profile을 나타낸 것이고, figure 11b는 이를 미분하여 얻어진 differential capacity (dQ/dV)를 나타낸다. 첫 번째 lithiation voltage profile을 보면 voltage plateau가 보이지 않고 모든 전압 영역 (3.0 ~ 0.01 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>))에서 voltage가 monotonic한 slope 형태를 띈다. 또한 이는 dQ/dV plot에서 보아도 강한 peak이 보이지 않는 것을 보아  $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와는 전혀 다른 반응 메커니즘을 가질 것이라 판단된다. 앞선  $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 샘플에서 보았듯 비가역적 상변화와 밀접한 관계가 있는 voltage plateau가  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 샘플에서는 없다는 것은 비가역적 상변화가 일어나지 않았을 것이라 예측할 수 있다. 이는 첫 번째 사이클 가역성을 보면 더욱 확실해 지는데  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는  $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>보다 무려 20%가 개선된 72% (lithiation 용량: 944 mA h g<sup>-1</sup>, de-lithiation 용량: 684 mA h g<sup>-1</sup>)의 초기 효율을 보였다. 이를 통해  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 비가역적 상변화에 의한 리튬이온의 trap이 거의 없을 것이라 판단된다. 이는 아마도  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 앞서 분석한 것과 같이 뚜렷한 구조가 존재하지 않는 것과 관련이 깊을 것이다. 즉, 리튬이온이  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 정형화되지 않은 공간 (nonequivalent site; defect and disordered site)에 삽입/탈리 되면서 구조의 변화에 큰 영향을 끼치지 않아 가역적인 충방전을



**Figure 14.** Normalized vanadium K-edge XANES spectra of  $c\text{-V}_2\text{O}_5$  and  $a\text{-V}_2\text{O}_5$ .



**Figure 15.** Fourier transforms of vanadium K-edge EXAFS spectra of  $c\text{-V}_2\text{O}_5$  and  $a\text{-V}_2\text{O}_5$ .



**Figure 16.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity ( $dQ/dV$ ) plots obtained from Li/a-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell. The solid and dashed line represents the first and second voltage profile, respectively.

할 수 있었을 것이라 판단된다. 하지만  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 는 아직 적지 않은 초기 비가역이 존재한다. 이는 이후 파트 (3.1.4.)에서 더 자세히 논의 할 것이다.

앞서 거론했듯이,  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 는 monotonous sloping voltage profile을 갖는다. 마치 전극표면에 전하를 저장하는 캐패시터 (capacitor)와 같은 voltage profile처럼 보인다. 하지만  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 는 그렇게 많은 양의 전하를 저장할 수 있을 만큼 표면적이 넓지 않다 ( $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). 한편 전하가 어느 곳에 저장되는지 더 자세히 알아보기 위해 cyclic voltammetry (CV) 실험을 하였다. CV 실험을 통해 얻어진 전류와 scan rate의 관계는 반응 종류에 따라 달라지는데 이는 다음과 같다. 캐패시터는 전하를 표면에 non-faradaic reaction을 통해 저장한다. 이때 charging current ( $i_c$ )는 다음 식 5에서 보는 것과 같이 scan rate에 선형적인 비례관계에 있다 [82, 83].

$$|i_c| = AC_d\nu \quad (5)$$

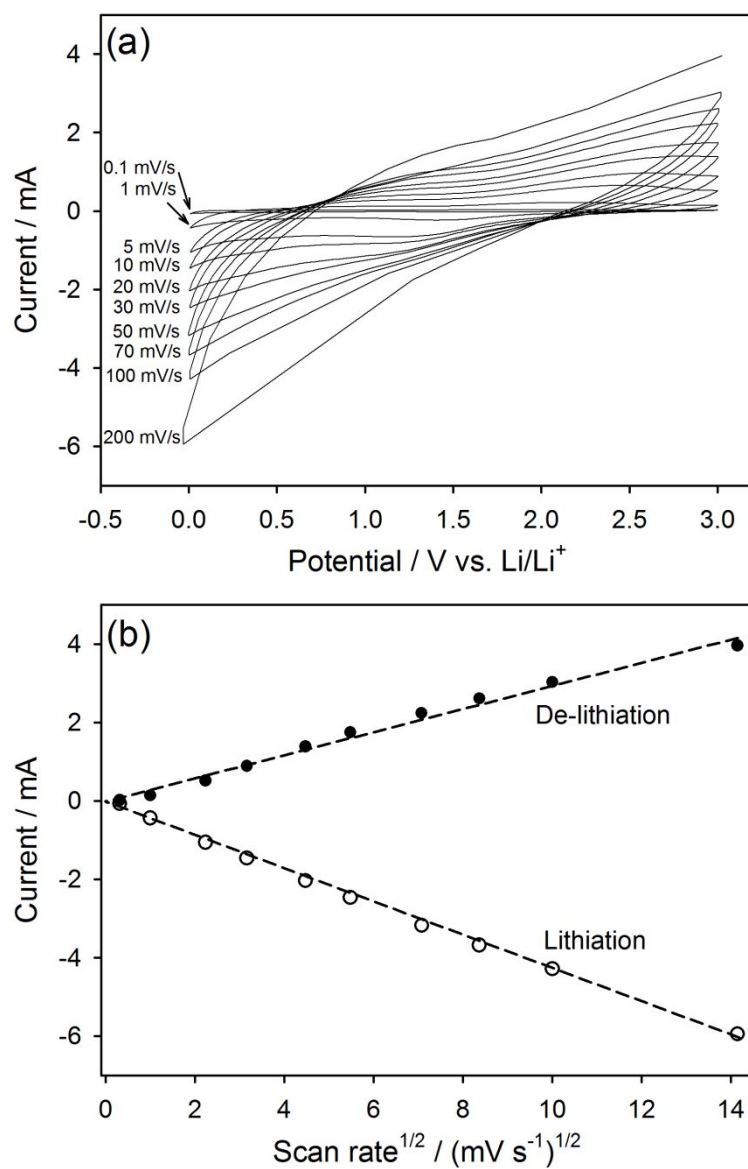
- ✓  $i_c$  : charging current
- ✓  $A$  : inner electrode area
- ✓  $C_d$  : double-layer capacitance
- ✓  $\nu$  : scan rate

한편, 일반적인 배터리 물질은 faradaic reaction을 통해 전하를 bulk에 저장한다. 이러한 전극에 CV 실험을 해주었을 때 peak current ( $i_p$ )는 다음 식 6과 같이 표현되며 scan rate의 제곱근 ( $\nu^{1/2}$ )에 선형적으로 비례한다 [65, 82, 83].

$$i_p = 0.4958nFACD^{1/2}(an_aF/RT)^{1/2}v^{1/2} \quad (6)$$

- ✓  $n, n_a$  : number of electrons involved in the overall and rate-determining processes
- ✓  $A$  : inner electrode area
- ✓  $C$  : maximum obtainable concentration of metal-ion in the lattice
- ✓  $D$  : chemical diffusion constant for the Li-ions
- ✓  $v$  : scan rate
- ✓  $\alpha$  : constant (0.5)

Figure 17a는  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 전극을 다양한 scan rate으로 CV실험을 하여 얻어낸 그래프이고 figure 17b는 여기서 측정된 양끝 단 (0.01V, 3.0 V)의 최대전류 값을 scan rate의 제곱근 ( $v^{1/2}$ )과 연관시켜 그린 그래프이다. 확실히 lithiation과 de-lithiation 모두 최대전류 값은 scan rate의 제곱근 ( $v^{1/2}$ )에 선형적으로 비례한다. 이는 faradaic reaction을 통해 bulk에 리튬이온이 삽입/탈리 된다고 볼 수 있고, 캐패시터 거동은 일어나지 않는다는 것을 의미한다. 그렇다면 왜  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 sloping voltage를 갖는지가 궁금해진다. 그 해답은 다양한 탄소에서의 전기화학적 거동을 살펴보면 어느 정도 찾을 수 있다. 고결정성 탄소 (graphite)는 0.3 V(vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이하에서 voltage plateau를 보이지만 결정성이 약한 탄소 (ex. hard carbon, soft carbon)는 sloping voltage를 갖는다 [17, 84-89]. 그 이유는 고결정성 탄소는 stage phenomenon으로 잘 알려져 있는 각각의 two-phase reaction을 통해 리튬이온의 삽입/탈리 반응을 하지만 결정성이 약한 탄소는 정형화되지 않은 구조적 결함 (vacancies, void spaces, cluster gaps,



**Figure 17.** (a) Cyclic voltammograms obtained from the  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode as a function of scan rate. (b) Current versus scan rate<sup>1/2</sup> plot. The current values at 0.01 V (lithiation) and 3.0 V (de-lithiation) were plotted according to the square root of scan rate.

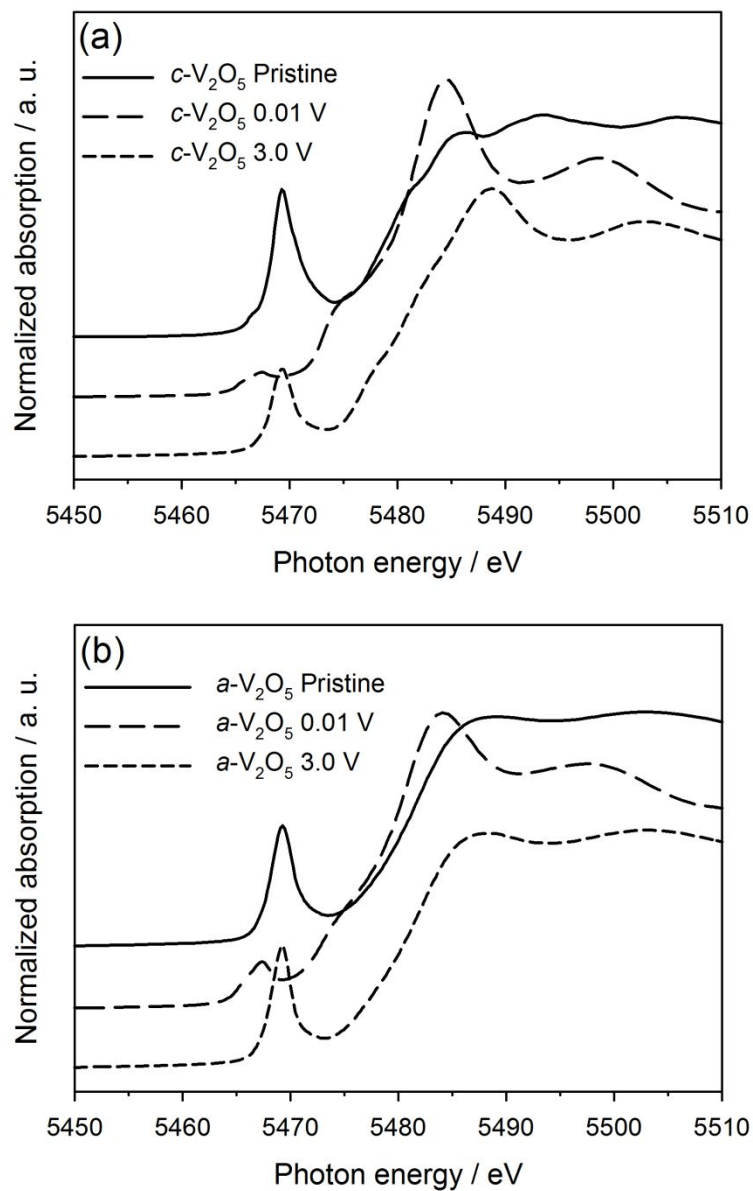
interstitial sites)에서 리튬이온이 삽입/탈리하기 때문이다. 이와 마찬가지로 *c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 여러번의 two-phase reaction을 통해 결정구조가 변하면서 반응하여 voltage plateau를 보이지만 *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 정형화된 구조가 없는 비정질 물질이기 때문에 결정성이 떨어지는 탄소와 마찬가지로 정형화되지 않은 구조적 결합에서 리튬이온이 삽입/탈리 반응을 하여 sloping voltage를 보인다고 예상된다. 또한 그 리튬이온의 저장 사이트가 그 구조적 차이로 인해 달라지기 때문에 *c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *bm*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 그리고 *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 모두 lithiation 용량이 약간 차이가 있었던 것으로 해석된다.

두 샘플 (*c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)의 첫 번째 충방전 과정중의 가역성 비교를 더 명확히 보기 위해 *ex-situ* XAS 분석을 실시하였다. Figure 18은 두 샘플 (figure 18a: *c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, figure 18b: *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)의 초기상태, lithiation (0.01 V) 상태 그리고 de-lithiation (3.0 V) 상태에서의 XANES spectra를 나타낸다. VO<sub>5</sub> square pyramid의 local symmetry가 약한 구조를 가지고 있는 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 pre-edge의 intensity가 크게 나타나며 리튬이온이 들어올수록 바나듐 사이트가 octahedral에 가까워지며 centro-symmetry가 증가하기 때문에 1s-3d transition 확률이 줄어들면서 pre-edge의 intensity가 줄어든다 [75-78]. 또한 리튬이온이 들어오면서 바나듐이 환원되어 산화수가 줄어들면 pre-edge의 위치가 negative shift를 한다. 이러한 이유로 두 샘플 모두 lithiation시 pre-edge의 intensity가 줄어들었고 그 위치가 negative shift했다는 것을 볼 수 있다. 두 샘플의 local structure가 다르기 때문에 이 spectra만으로는 그 정확한 산화수의 변화는 알 수 없지만 lithiation 용량만으로 추측하면 *c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>보다 *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 더 많은 리튬이온이 들어가서 산화수가 더 크게 줄었을 텐데 pre-edge의 변화 정도는 *c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>보다

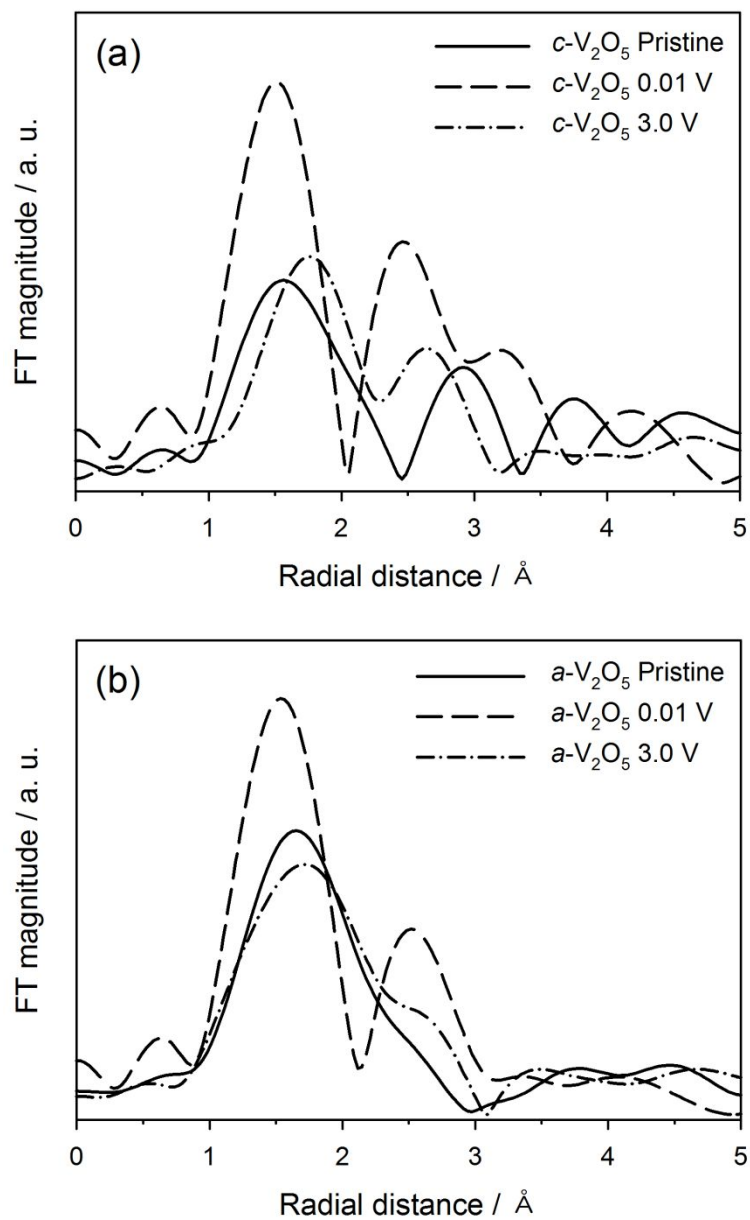


$\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 더 적다. 그 이유는  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 리튬이온의 삽입에 의해  $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>보다 그 local structure의 변화가 작은 안정적인 구조를 갖고 있어서 그런 것으로 추측된다. 한편, 가장 흥미로운 것은 de-lithiation시 spectra에서 보인다.  $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 de-lithiation spectrum을 보면 pre-edge가 처음상태와 비교해 봤을 때 그 intensity가 많이 줄어들었지만  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 de-lithiation spectrum을 보면 pre-edge가 처음상태와 거의 완벽히 일치하는 것을 볼 수 있다. 이를 통해  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 산화수 및 local structure 가역성이  $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>보다 더 우수하다는 것을 알 수 있다. 이는 초기사이클의 용량적인 가역성 차이와도 일맥상통한다 ( $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 52%,  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 72%).

또한 그 가역성차이는 *ex-situ* EXAFS spectra (figure 19)를 통해 더 확실히 확인할 수 있다. Figure 19a는 충방전 과정 중  $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 EXAFS spectrum 변화를 나타내는데,  $c$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 0.01 V까지 lithiation하면 1.0-2.5 Å의 V-O peak과 2.5-3.4 Å의 V-V peak의 intensity가 초기상태에 비해 커진다. 이는 리튬이온이 삽입되면서  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 바나듐이온이 그 초기 square pyramidal site에서 이웃한 빈 octahedral site로 이동하면서 바나듐의 local structure가 더 symmetric해진 결과 때문이다 [58, 79, 90]. 이때 square pyramidal structure를 구성하는 4개의 긴 equatorial V-O bond와 1개의 짧은 apical V-O bond가 octahedral geometry를 구성하는 V-O bond로 그 거리가 일정하게 통합되면서 local structure가 symmetric 해진다. 또한 lithiation시 V-O와 V-V peak의 위치가 negative shift하는데 이는 lithiation과정중에 바나듐 주변의 첫 번째와 두 번째 coordination sphere가 수축되었다는 것을 나타낸다. 한편, 3.0 V까지 de-lithiation했을시 V-O와 V-V peak의 intensity가 줄었다. 이는 리튬이온이 탈리됨에 따라 local structure의



**Figure 18.** Normalized vanadium K-edge XANES spectra of (a)  $c\text{-V}_2\text{O}_5$  and (b)  $a\text{-V}_2\text{O}_5$  after lithiation (0.01 V) and de-lithiation (3.0 V).

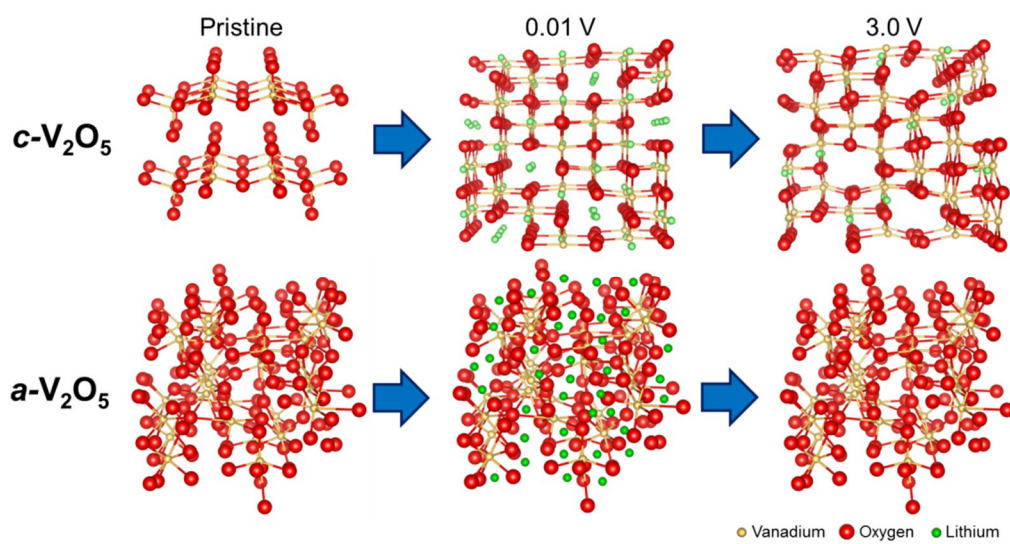


**Figure 19.** Fourier transforms of vanadium K-edge EXAFS spectra of (a)  $c\text{-V}_2\text{O}_5$  and (b)  $a\text{-V}_2\text{O}_5$  after lithiation (0.01 V) and de-lithiation (3.0 V).

symmetry가 줄었다는 것을 의미한다. 하지만 그 peak의 위치가 초기상태와 일치하지 않는다. 초기상태에 비해 V-O bond의 거리는 증가하고 V-V bond의 거리는 감소하였다. 이는 리튬이온이 3.0 V까지 탈리되더라도 바나듐의 local structure가 완벽히 초기상태로 회복되지 않았다는 것을 의미한다. 이러한 결과를 통해 *c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 첫 번째 충방전 과정 동안 비가역적 local structure 변화를 겪게 된다는 것을 확인 할 수 있었다.

Figure 19b는 충방전 과정 중 *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 EXAFS spectrum 변화를 보여준다. 초기상태에서 V-O bond를 나타내는 1-2 Å의 peak과 V-V bond를 나타내는 2-3 Å의 shoulder peak은 0.01 V까지 lithiation시 peak intensity가 증가하였다. 이는 앞서 *c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서와 마찬가지로 *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서도 리튬이온이 삽입되면 local symmetry가 증가한다는 것을 나타낸다. 한편, *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 3.0 V까지 de-lithiation 시키게 되면 *c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에서와는 확실히 구별되는 특징을 볼 수 있다. *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 de-lithiation spectrum을 보면 V-O bond와 V-V bond의 peak은 초기상태와 거의 일치하는 것을 볼 수 있다. 이는 한 사이클의 충방전을 하더라도 바나듐의 local structure가 크게 변하지 않고 원래 상태로 거의 가역적으로 회복된다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 충방전 과정 중에 비가역적인 상변화가 거의 없을 것이란 추측을 뒷받침하는 데이터이다. 따라서 앞서보았던 *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 용량적인 가역성이 *c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>보다 증가된 이유는 바로 이러한 구조적인 가역성의 증가 때문이라 할 수 있겠다.

앞서 살펴본 바와 같이 결정질 바나듐 오산화물 (*c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)과 비정질 바나듐 오산화물 (*a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)의 리튬이온 삽입/탈리 반응은 큰 차이점이 있다. 이를 figure 20을 통해 도시해 보았다. Figure 20은 *c*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첫 번째 사이



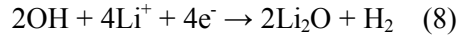
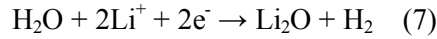
**Figure 20.** Schematic representation of structural change during the lithiation to 0.01 V and de-lithiation to 3.0 V of  $c\text{-V}_2\text{O}_5$  and  $a\text{-V}_2\text{O}_5$ .

클에서 0.01 V까지 lithiation했을때와 3.0 V까지 다시 de-lithiation했을때의 구조변화를 비교한 것이다. 우선  $c\text{-V}_2\text{O}_5$ 는 lithiation과정중에 layered structure가 rock-salt structure로 변하고 이렇게 한번 변환 구조는 3.0 V까지 리튬이온을 빼주더라도 원래의 구조로 돌아가지 못하고 rock-salt structure를 유지한다. 이러한 비가역적 상변화로 인해 많은 양의 리튬이온이 빠져나오지 못하고 trap되어 가역용량이 급감하게 된다. 반면  $a\text{-V}_2\text{O}_5$ 는 전기화학적 충방전 과정에서 리튬이온의 삽입/탈리반응이 일어나도 전체 구조는 유지하게 된다. 물론 V local structure는 lithiation 과정 중에 약간 변하긴 하지만 다시 de-lithiation을 하게 되면 거의 완벽하게 원상태로 복귀하게 된다. 이러한 구조적 안정성은 리튬이온의 가역적인 삽입/탈리에 큰 영향을 주었을 것이다. 이렇게  $a\text{-V}_2\text{O}_5$ 가 구조적으로 안정적일 수 있는 이유는 바로 리튬이온이 정형화되지 않은 비정질 공간에 저장되기 때문일 것이다.

#### 3.1.4. *n*-butyl lithium으로 표면 처리된 비정질 바나듐 오산화물 ( $a\text{-V}_2\text{O}_5$ (*n*-BuLi treated))의 전기화학적 특성

앞서 본 바와 같이,  $a\text{-V}_2\text{O}_5$ 는 구조적으로 매우 가역적임에도 불구하고 figure 16a에서 보여진 것처럼 아직도 첫 번째 사이클 비가역이 28%로 적지 않게 존재한다. 구조가 가역적으로 회복되기 때문에  $a\text{-V}_2\text{O}_5$  구조 안에 리튬이온이 trap된 양은 적을 것으로 판단되며 다른 이유에 의해 비가역이 생겼을 것이란 예상을 할 수 있다. 그 중 가장 유력한 것은  $a\text{-V}_2\text{O}_5$  표면의 불순물과 전해질이 부반응을 일으켜 리튬이온이 소모되어 일어나는 비가역일 것이다.  $a\text{-V}_2\text{O}_5$ 는 합성과정 중 고온의 열처리를 하지 않기 때문에 표면에 흡착된 물 (adsorbed water)과 hydroxyl group들이 많이 존재할 것이다 [57, 59]. 이

리한 불순물들이 lithiation과정 중 환원분위기에서 다음 반응식 7, 8과 같은 부반응을 충분히 일으킬 수 있을 것이다 [91].



보통 carbanions, amides 그리고 hydrides와 같은 salt는 hydrocarbons, amines 그리고 dihydrogen과 같은 아주 약한 짝산 (conjugate acid)을 가지고 있기 때문에 아주 강한 염기성을 띤다. 특히나 *n*-butyl lithium은 그 중에 가장 강한 염기성 ( $\text{pK}_a \approx 50$ )을 띠며 다른 분자로부터 proton ( $\text{H}^+$ )을 잘 떼어낼 수 있다 (deprotonation reaction). 따라서 표면의 부반응을 막기 위해 figure 21과 같이 낮은농도 (0.05 M)의 *n*-butyl lithium을 통해 proton을 제거하는 표면처리를 해주었다. 이때  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 의 표면에 있던 proton은 butyl기와 결합하면서 떨어져나가 butane gas로 날라가게 되고 proton이 있던 자리는 *n*-butyl lithium에 있던 리튬이온이 붙을 것이다. 이렇게 표면처리 된 샘플 ( $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  (*n*-BuLi treated))을 표면처리 하지 않은 샘플 ( $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ )과 표면의 작용기 차이를 보기 위해 Fourier-transform infrared (FT-IR) 분석을 하였다. Figure 22는 이 두 샘플의 FT-IR spectra를 나타낸다. 표면 처리하지 않은 샘플은  $3500\text{ cm}^{-1}$ 와  $3200\text{ cm}^{-1}$ 의 파장에서 강한 흡수 spectrum이 나왔다. 이는 각각 free hydroxyl group과 hydrogen-bonded hydroxyl group에 의해 나타나는 O-H stretch spectrum이다 [92-94]. 이를 통해 표면 처리를 하지 않은  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 는 표면에 hydroxyl group이 많이 존재한다는 것을 확인했다. 반면 표면처리를 한  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  (*n*-BuLi treated) 샘플은  $3200\text{ cm}^{-1}$ 의 peak이 많이 줄었다. 이는 *n*-butyl lithium 처리로 인해

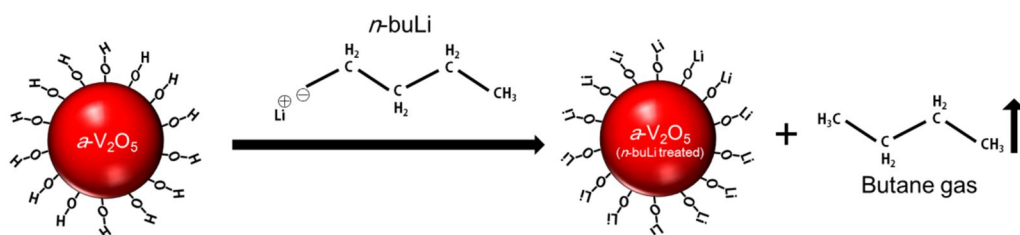
proton이 제거되면서 표면의 hydrogen-bonded hydroxyl group (-OH)이 줄어들고  $-O\text{Li}^+$ 기로 변했다는 것을 의미한다. 이렇게 *n*-butyl lithium을 통해 표면처리를 했을 때 비록 그 농도가 낮더라도  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 의 bulk에 리튬이온이 삽입되었는지를 알아보기 위해  $\text{Li}/\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$  (*n*-BuLi treated) cell을 만들어 OCV에서 3.2 V (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )까지 de-lithiation을 시켜보았다. 그 결과 figure 23에서 보듯 용량이 거의 나오지 않은 것을 봐서 리튬이온이  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 의 bulk에 삽입되지는 않고 표면만 변했다는 것을 확인 할 수 있다.

이렇게 표면처리를 하여 표면의 hydroxyl group을 제거시켜 주었다면 lithiation시 반응식 7, 8과 같은 부반응이 줄어들어  $\text{H}_2$  gas 발생이 줄어들 것이다. 이러한 반응을 확인하기 위하여 *in-situ* differential electrochemical mass spectroscopy (DEMS) 실험을 진행하였다. *in-situ* DEMS 실험은 전기화학 사이클을 하는 동안 발생하는 gas를 실시간으로 분석할 수 있는 툴이다. 이때 발생하는 gas는 mass spectrometer로 들어가 측정되며, 어떠한 gas가 방출되었는지 분석할 수 있게 된다 [95, 96]. 이 실험을 통해 두 샘플의 초기 2사이클 충방전 과정 (cyclic voltammetry test, scan rate:  $0.1 \text{ mV s}^{-1}$ , voltage range: 0.01~3.0 V) 중에 발생하는  $\text{H}_2$  gas를 측정해보았다. Figure 24a는 표면을 처리하지 않은  $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ 의 수소 ion current를 충방전 전압에 따라 그린 그래프이다. 첫 번째 lithiation 과정을 보면 1.0 ~ 0.01 V 구간에서  $\text{H}_2$  gas가 많이 발생한 것을 볼 수 있다. 또한 두 번째 lithiation시  $\text{H}_2$  gas는 약간 발생하긴 하지만 첫 번째 lithiation일 때 보다 양이 많이 줄었다. 이는 첫 번째 lithiation 과정 중에 특히 1.0 V 이하의 환원분위기 일 때 hydroxyl group에 의한 부반응이 심하고 두 번째 사이클에서는 그 부반응이 많이 줄었다는 것을 의미한다. 이러한

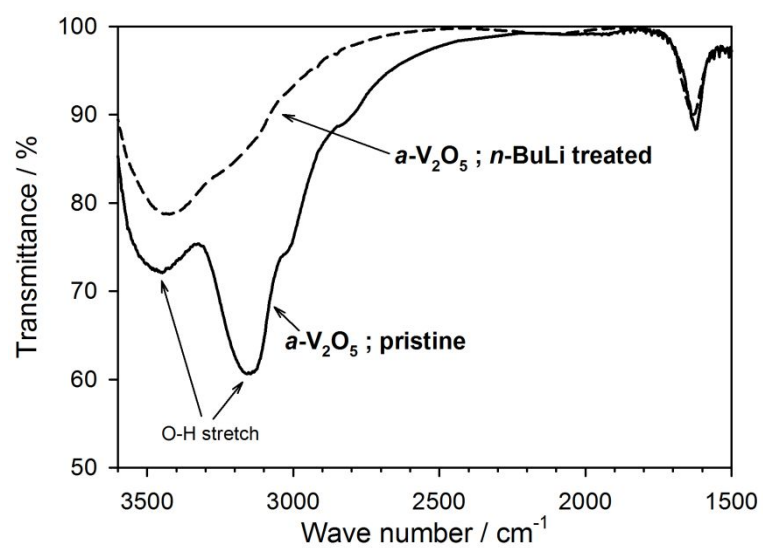


결과는 figure 16a에서  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 첫 번째 사이클 비가역 용량은 크지만 두 번째 사이클에서는 줄어들었다는 결과와 일치한다. 따라서 이러한 비가역 용량은 바로 H<sub>2</sub> gas가 발생하는 부반응 (반응식 7, 8)과 연관되었다는 것을 알 수 있다. 한편, figure 24b는 표면을 처리한  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*n*-BuLi treated)의 수소 ion current를 나타낸 것이다. 이 샘플의 경우 두 사이클의 충방전 과정 중에 H<sub>2</sub> gas가 거의 측정되지 않았다. 이는 표면의 hydroxyl group이 *n*-butyl lithium을 이용한 표면처리를 통해 많이 제거되어 (figure 22) 그에 따른 부반응이 많이 줄어들었기 때문일 것이다.

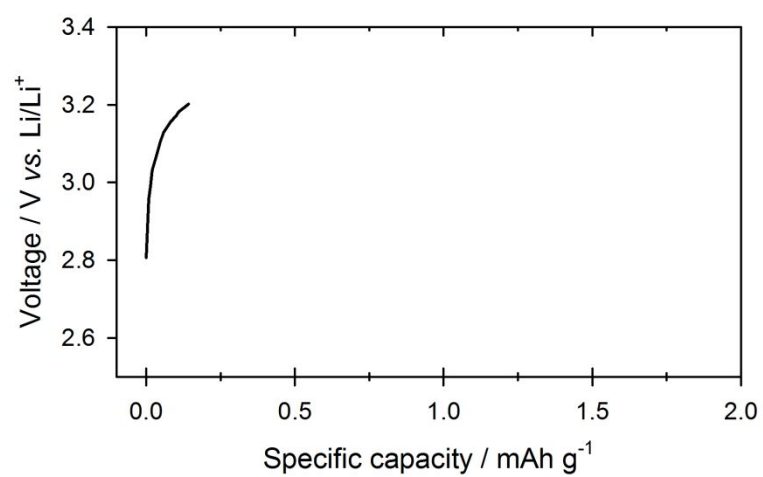
Figure 25a는 두 사이클 동안 Li/ $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (*n*-BuLi treated) cell의 전기화학적 충방전 voltage profile을 나타낸 것이고, figure 25b는 이를 미분하여 얻어진 differential capacity (dQ/dV)를 나타낸다. 이 샘플의 voltage profile은 표면처리를 하지 않은  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>과 거의 유사하다. 하지만, 이 샘플의 첫 번째 사이클 효율은 83% (lithiation 용량: 820 mA h g<sup>-1</sup>, de-lithiation 용량: 680 mA h g<sup>-1</sup>)로 표면처리를 하지 않은 샘플 ( $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 효율: 72%, lithiation 용량: 944 mA h g<sup>-1</sup>, de-lithiation 용량: 684 mA h g<sup>-1</sup>)보다 11%나 개선되었다. 여기서 중요한 특징은, de-lithiation 용량은 거의 변하지 않고 lithiation 용량만이 줄었다는 것이다. 이는 lithiation 과정 중의 리튬이온 소비만 줄었다는 것을 의미하며, 그 원인은 *n*-butyl lithium을 이용한 표면처리로 인해 hydroxyl group이 감소하여 (figure 22) lithiation시 부반응 (반응식 7, 8)이 줄어들었기 때문일 것이다. 이는 *in-situ* DEMS 결과에서 표면처리하지 않은 샘플은 부반응이 심해 H<sub>2</sub> gas가 많이 발생했지만 표면처리해준 샘플은 부반응이 줄어들어 H<sub>2</sub> gas가 발생하지 않았다는 것과 일치한다.



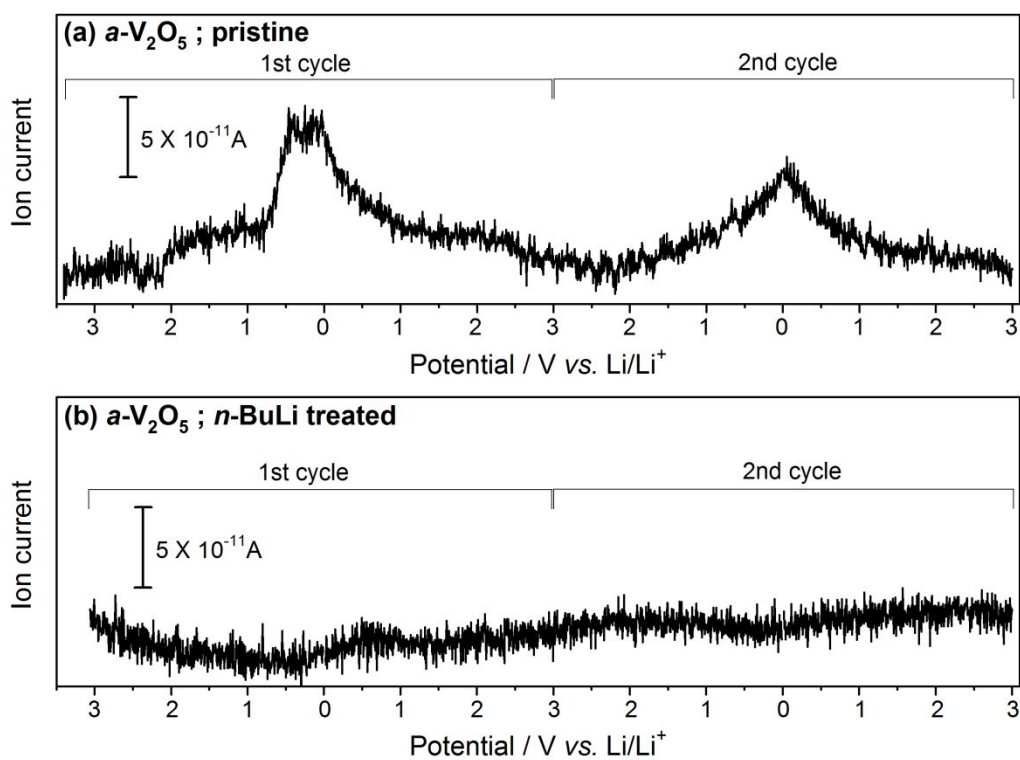
**Figure 21.** Schematic diagram of  $n$ -butyl lithium treatment on  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  powder.



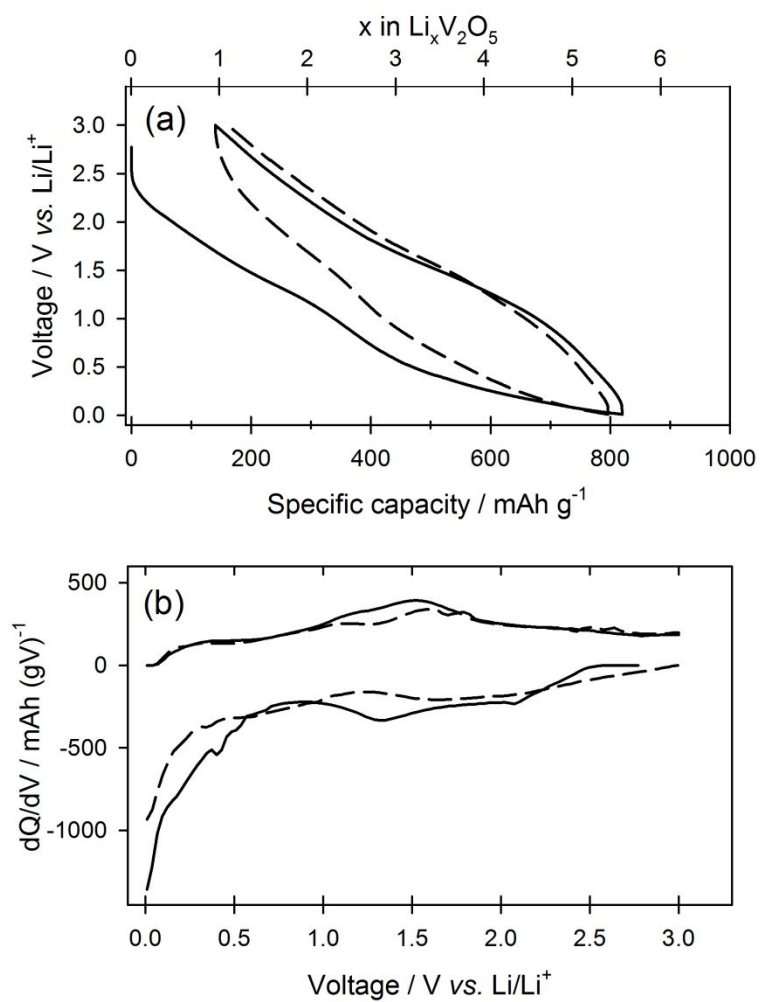
**Figure 22.** FT-IR spectra of the  $\alpha$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  sample recorded before and after  $n$ -butyl lithium treatment.



**Figure 23.** Galvanostatic de-lithiation voltage profile (from OCV to 3.2 V) obtained from the Li/*a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell. The *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sample was *n*-BuLi-treated.



**Figure 24.** *in-situ* DEMS profiles for H<sub>2</sub> evolution during the two cycles: (a) pristine *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and (b) *n*-butyl lithium treated *a*-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> electrode. The electrode potential was cycled from 3.0 V to 0.01 V. Scan rate = 0.1 mV s<sup>-1</sup>.



**Figure 25.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity ( $dQ/dV$ ) plots obtained from  $\text{Li}/a\text{-V}_2\text{O}_5$  ( $n\text{-BuLi}$  treated) cell. The solid and dashed line represents the first and second voltage profile, respectively.

### 3.1.5. 네 가지 바나듐 오산화물 ( $V_2O_5$ )의 전기화학적 충방전 모델

앞에서 총 4가지 활 물질을 합성하여 초기 가역성에 대한 성능비교를 해 보았다. 그 결과는 table 2에 요약되어있다. 바나듐 오산화물이 결정질일 때 ( $c\text{-}V_2O_5$ ) 초기 효율은 52%이고 가역용량이  $381 \text{ mA h g}^{-1}$  밖에 되지 않았지만 이를 비정질로 합성한 후 표면의 불순물도 제거해준 결과 ( $a\text{-}V_2O_5$  (*n*-butyl lithium treated)) 초기 효율은 83%까지 향상되었고, 가역용량은  $680 \text{ mA h g}^{-1}$ 까지 증가하였다. 한편, 이들의 사이클 성능과 속도특성은 figure 26a와 b에서 각각 볼 수 있다.  $c\text{-}V_2O_5$ 는 초기가역용량도 작지만 연속되는 사이클에서도 용량이 급격히 감소하는 것을 보인다. 하지만 비정질로 합성한 샘플의 경우 ( $a\text{-}V_2O_5$ ,  $a\text{-}V_2O_5$  (*n*-butyl lithium treated)) 초기가역용량도 크고 장기 사이클 성능도 좋다. 이는 비정질 물질에서 구조적 결함에 의해 형성된 비정형화된 site가 가역적이고 안정적인 리튬이온 저장공간으로 작용되기 때문으로 판명된다. 또한 이 물질은 속도특성도 좋은데 이는 비정형화된 site가 리튬 확산에 용이한 open structure를 갖고 있기 때문일 것이다 [97].

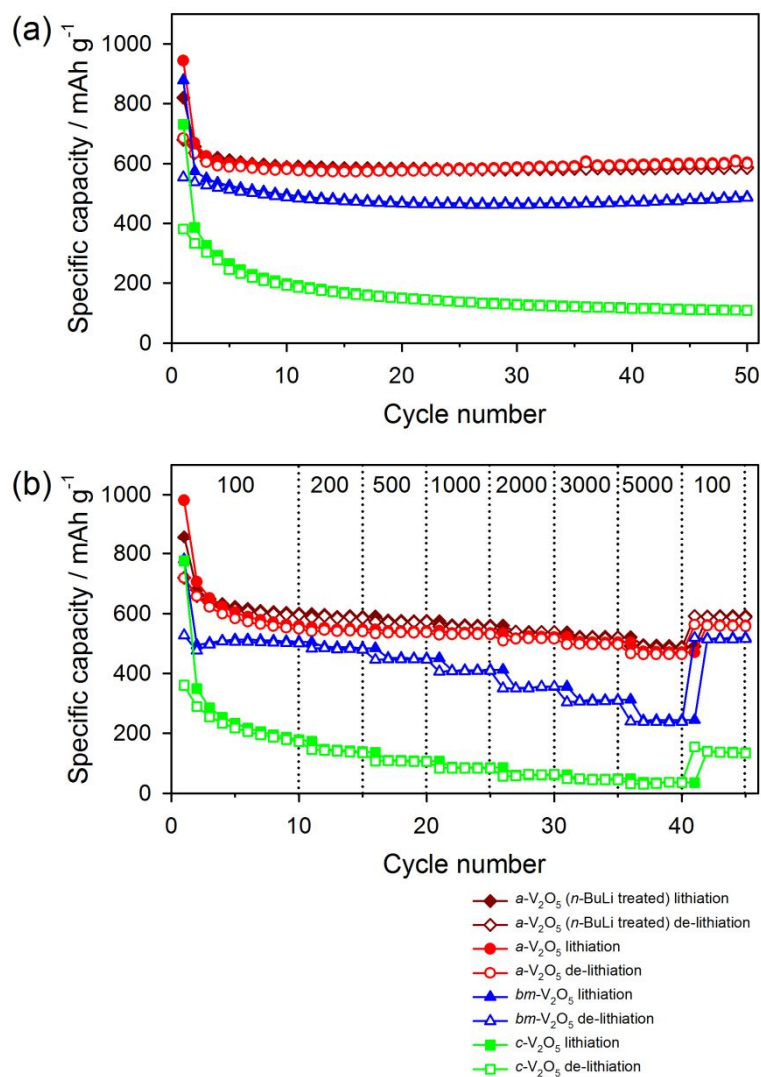
앞에서 살펴본 4가지 바나듐 오산화물의 전기화학 특성을 종합하여 가능한 충방전 모델을 세워보았다. Figure 27은 4가지 바나듐 오산화물의 첫 번째 lithiation (0.01 V)과 de-lithiation (3.0 V)시 리튬이온의 삽입/탈리과정과  $V_2O_5$  구조의 변화를 도식화한 모델이다.  $c\text{-}V_2O_5$ 는 lithiation시 정해진 리튬이온저장 site에 리튬이온이 저장되며 이때  $\alpha$ 상이  $\omega$ 상으로 변이된 후 de-lithiation을 하더라도 처음상태로 회복되지 않고  $\omega$ 상을 유지한 채 리튬이온이 탈리된다. 이때 많은 양의 리튬이온이 그 구조에 trap되기 때문에 가역성이 떨어지게 된다.  $bm\text{-}V_2O_5$ 는 결정질상과 비정질상이 섞여있는 상태이기 때문에 lithiation

시 결정질상 ( $\alpha$ 상)에서는 정해진 리튬이온저장 site에 리튬이온이 저장되어  $\omega$ 상으로 변이되지만 비정질상은 정형화되지 않은 구조적 결함에 리튬이온을 받아들이며 상변이없이 local structure의 변화만 일어난다. De-lithiation시  $\omega$ 상으로 변이된 결정질상은 처음상태로 회복되지 못하며 리튬이온이 trap되지만 비정질상은 가역적으로 local structure가 회복되면서 대부분의 리튬이온이 탈리되게 된다.  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 비정질상만이 존재하기 때문에 lithiation시 정형화되지 않은 구조적 결함에 리튬이온을 받아들이며 상변이없이 local structure의 변화만 일어나고 de-lithiation시 가역적으로 local structure가 회복되면서 대부분의 리튬이온이 탈리되게 된다. 하지만 표면에 hydroxyl group이 많이 존재하기 때문에 lithiation시 부반응을 일으켜 Li<sub>2</sub>O같은 성분을 만들면서 리튬이온을 소모시키고 de-lithiation시 부반응에 의해 소모된 리튬이온은 나오지 못하게 되어 비가역 용량이 발생한다.  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(*n*-butyl lithium treated)는  $\alpha$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 bulk에서의 거동은 동일하지만, 표면에 hydroxyl group이 많이 줄었기 때문에 lithiation시 부반응에 의해 소모되는 리튬이온이 많이 줄어들어 전체적인 가역성이 가장 개선되게 된다.

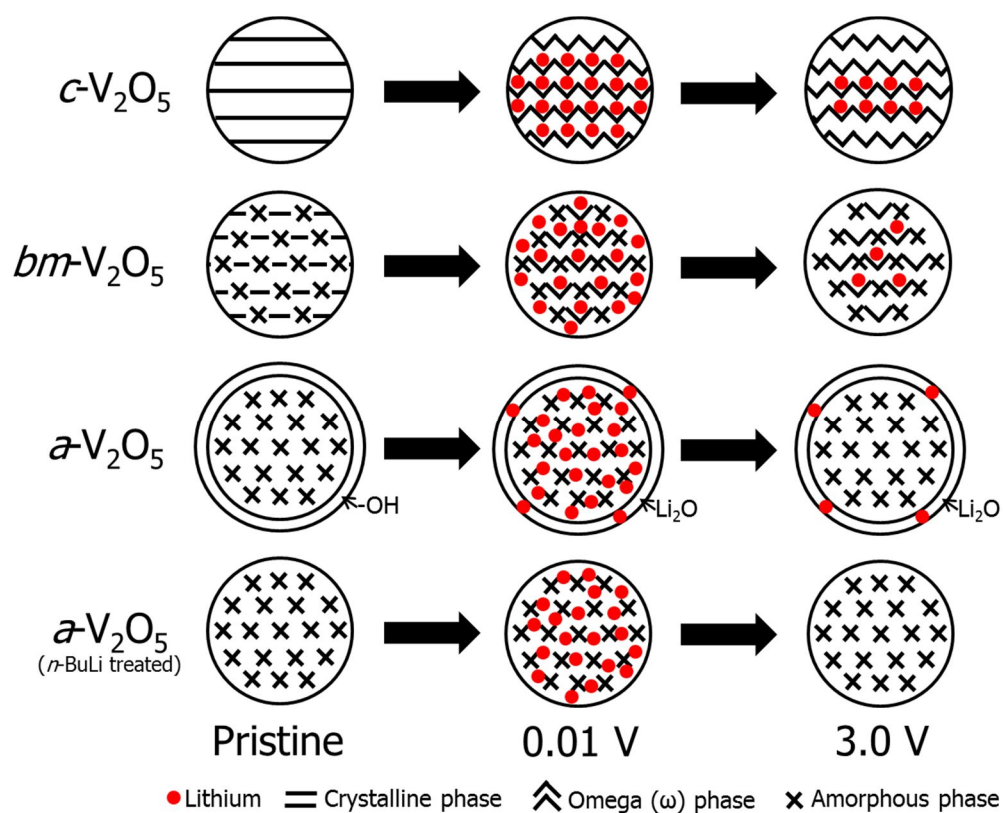


**Table 2.** Electrochemical performances of various V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

|  | 1st lithiation<br>capacity (mA h g <sup>-1</sup> ) | 1st de-lithiation<br>capacity (mA h g <sup>-1</sup> ) | 1st cycle<br>efficiency (%) |
|--|--|---|-----------------------------|
| <i>c</i> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 731  | 381   | 52                          |
| <i>bm</i> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>   | 879  | 554   | 63                          |
| <i>a</i> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 944  | 684   | 72                          |
| <i>a</i> -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>( <i>n</i> -butyl lithium<br>treated) | 820  | 680   | 83                          |



**Figure 26.** (a) Cycle performance of Li/various V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell. (b) Rate capability of Li/various V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cell. The de-lithiation current density was varied as 100, 200, 500, 1000, 2000, 3000, 5000 and 100 mA g<sup>-1</sup>, while the lithiation current density being fixed at 100 mA g<sup>-1</sup>.



**Figure 27.** Possible lithiation (0.01 V)/de-lithiation (3.0 V) models of various  $V_2O_5$  electrodes.

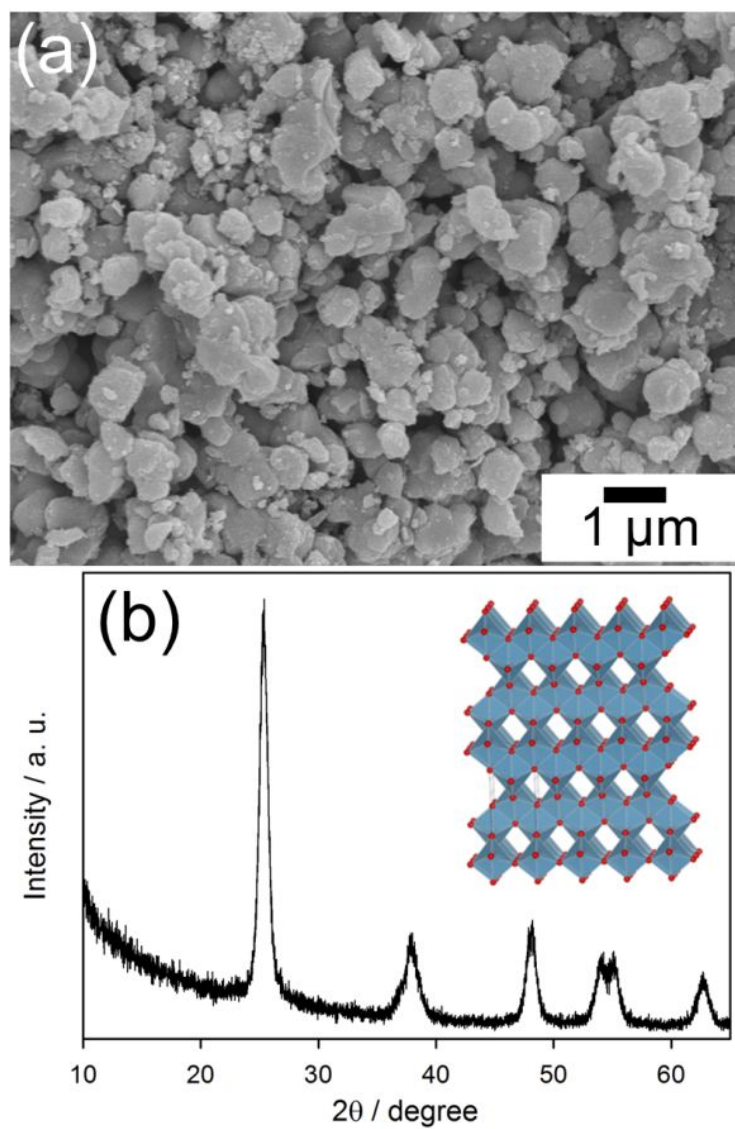
## 3.2. 타이타늄 이산화물 ( $\text{TiO}_2$ )

### 3.2.1. 결정질 타이타늄 이산화물 ( $c\text{-TiO}_2$ )의 전기화학적 특성

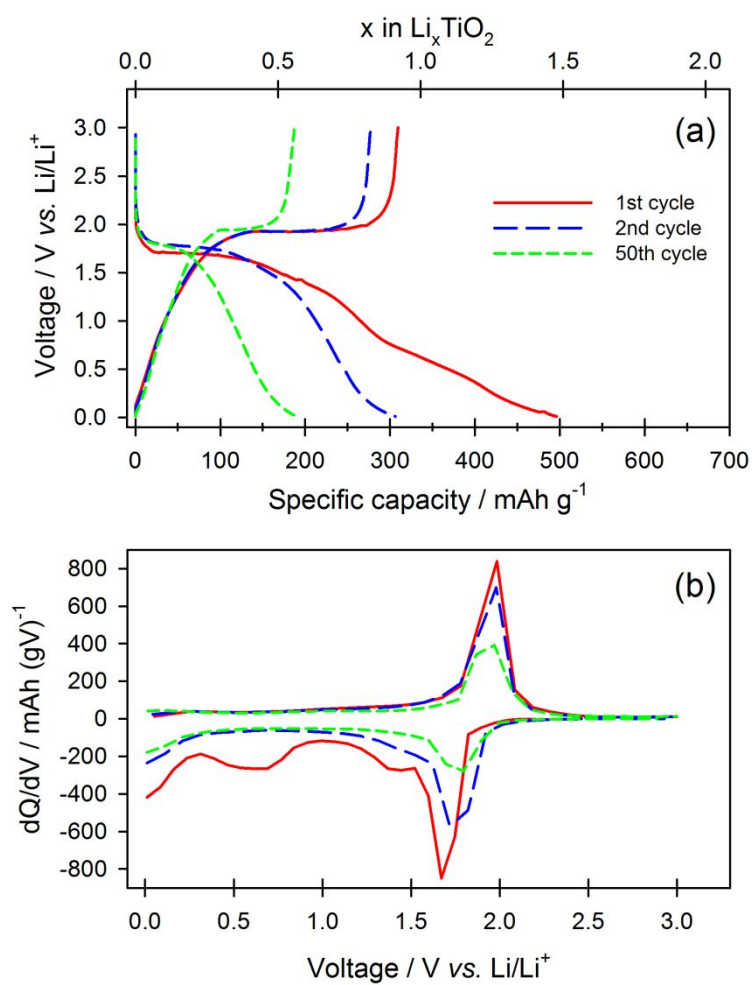
결정질 타이타늄 이산화물 ( $c\text{-TiO}_2$ )의 전기화학적 성능을 확인하기 위해  $\text{TiOSO}_4$  전구체를 사용하여 precipitation process를 통해 비정질 타이타늄 이산화물 ( $a\text{-TiO}_2$ )을 합성한 후 이 것을  $550^\circ\text{C}$ 에서 열처리하여  $c\text{-TiO}_2$ 를 얻었다. Figure 28은 이렇게 합성한  $c\text{-TiO}_2$ 의 FE-SEM 이미지와 XRD 패턴을 보여준다. FE-SEM 이미지 (figure 28a)를 보면  $c\text{-TiO}_2$  파우더의 크기는  $1\ \mu\text{m}$ 보다 약간 작은 상태로 합성되었다는 것을 확인 할 수 있고, XRD 패턴 (figure 28b)을 보면 이는 anatase  $\text{TiO}_2$  (JCPDS #87-4921, space group  $I41/amd$ )와 정확히 일치하는 것을 확인 할 수 있다. 한편, nitrogen adsorption isotherm를 통해 Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area를 분석한 결과  $5\ \text{m}^2\ \text{g}^{-1}$ 의 표면적을 갖는다는 것을 확인 할 수 있었다. 즉, 고결정성을 가지고 있는 나노사이즈가 아닌 마이크로 사이즈의 표면적이 작은  $\text{TiO}_2$ 를 합성했다는 것을 알 수 있었다.

이렇게 합성한  $c\text{-TiO}_2$ 로 전극 (working electrode)을 만들고 리튬을 대극 (counter electrode) 및 기준전극 (reference electrode)으로 사용해 coin-type cell을 제작하여 전기화학 성능을 테스트 해보았다. Figure 29a는  $\text{Li}/c\text{-TiO}_2$  cell의 전기화학적 충방전 voltage profile을 나타낸 것이고, figure 29b는 이를 미분하여 얻어진 differential capacity ( $dQ/dV$ )를 나타낸다. 첫 번째 lithiation과정중에  $1.7\ \text{V}$ 에서 뚜렷한 plateau를 보이며 단위  $\text{TiO}_2$  1분자당 0.5개의 리튬이온이 삽입되었다. 이는 tetragonal  $\text{TiO}_2$  (space group  $I41/amd$ )에서 orthorhombic  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  (space group  $Imma$ )로의 two-phase reaction이라고 잘 알려져 있으며, 이때

empty zigzag channel (octahedral site)이 반만 차게 된다 [62-68]. 일반적으로 anatase  $\text{TiO}_2$ 는 이 영역까지만 ( $>1.5 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ )을 사용하여  $168 \text{ mA h g}^{-1}$ 의 용량만을 사용한다. 이때 리튬이온은 가역적인 삽입/탈리가 일어나 de-lithiation시 원래의 상인 tetragonal  $\text{TiO}_2$ 로 가역적으로 돌아가게 된다. 하지만 이번 연구에서는 리튬이온을 더 넣어 용량을 증가시키기 위해  $0.01 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 까지 lithiation을 시켜주었다.  $1.5 \text{ V}$ 이하에서  $0.01 \text{ V}$ 사이에서는 전압이 slope형태를 띄며 대략 1개의 리튬이온이 더 반응하였다. 이렇게 이 영역에서 sloping voltage를 나타내는 이유는 저항이 급증했기 때문인데 이는 이미 절반의 empty zigzag channel (octahedral site)이 리튬이온으로 채워져 있는 상태에서 더 많은 리튬이온이 들어오게 되면 표면 쪽의 empty zigzag channel (octahedral site)이 꽉 차게 됨에 따라 리튬이온 이동 통로를 막게 되고 이에 따라 리튬이온이 벌크 안쪽까지 들어가게 되는 확산속도가 급격히 감소하기 때문이다 [69]. 한편, 첫 번째 de-lithiation시  $0.01\sim1.9 \text{ V}$  구간에서는 뚜렷한 plateau없이 전압이 slope형태로 증가하고  $1.9 \text{ V}$ 에서는 뚜렷한 plateau를 보이며 리튬이온이 탈리된다. 이때 약 0.9개의 리튬이온이 탈리되면서 초기효율은 62% (lithiation 용량:  $496 \text{ mA h g}^{-1}$ , de-lithiation 용량:  $309 \text{ mA h g}^{-1}$ )로 좋지 않았다. 이때 비가역에 영향을 미치는 요소는 크게 두 가지 일 것이다. 첫째는 0.5개 이상의 리튬이온이 삽입/탈리될 시 empty zigzag channel (octahedral site)이 리튬이온에 막혀서 리튬이온의 확산속도가 감소되어 삽입된 리튬이온이 완벽히 탈리되지 못함에 따른 비가역이 있을 수 있다. 둘째는 전해질의 부반응과 표면 SEI 생성에 의한 비가역이 있을 수 있다. 또한 두 번째 사이클에서의 효율도 여전히 좋지 않았다 (효율: 90%, lithiation 용량:  $306 \text{ mA h g}^{-1}$ ,



**Figure 28.** (a) FE-SEM image and (b) XRD pattern of *c*-TiO<sub>2</sub>.

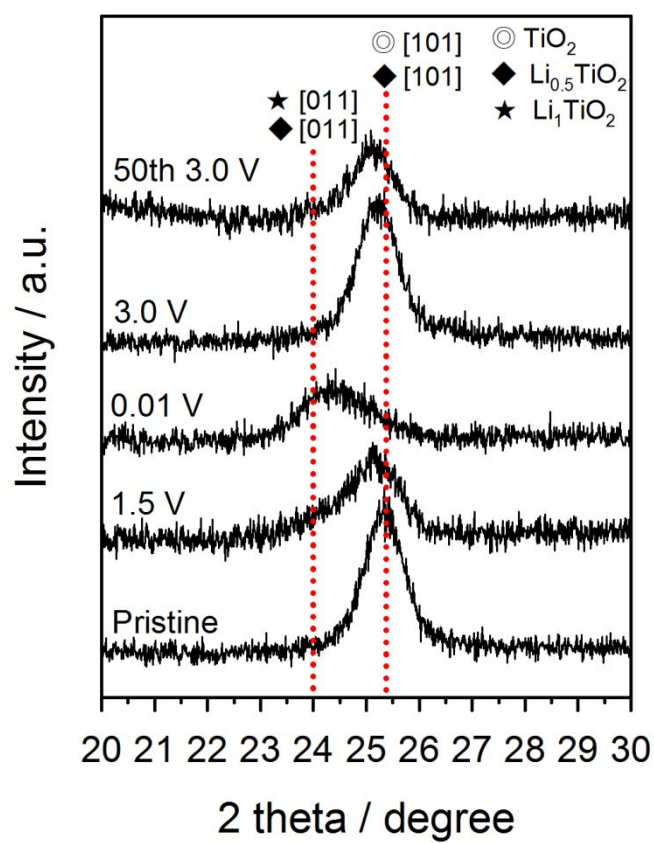


**Figure 29.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity ( $dQ/dV$ ) plots obtained from  $\text{Li}/c\text{-TiO}_2$  cell. The solid, long dashed and short dashed line represents the first, second and fiftieth voltage profile, respectively.

de-lithiation 용량:  $277 \text{ mA h g}^{-1}$ ). 이는 앞서 설명한 두가지 비가역 중에 확산 저항이 더 관련이 있을 것이다. 전해질에 의한 부반응은 첫 번째 사이클에서 충분히 다 일어났을 것이고 부피변화가 심하지 않아 새로운 표면이 드러나지 않은 두 번째 사이클에서는 전해질 부반응이 그렇게 크지는 않을 것으로 예측된다. 이렇게 확산저항이 연속된 충방전에서 계속 누적되면서 용량 퇴화가 연속적으로 일어날 것이고 결국 50번째 사이클에서는 충방전시 plateau도 거의 사라졌으며 용량은 많이 감소하였다 (lithiation 용량:  $190 \text{ mA h g}^{-1}$ , de-lithiation 용량:  $187 \text{ mA h g}^{-1}$ ).

이러한  $c\text{-TiO}_2$ 의 퇴화거동을 구조적으로 확인하기 위해 *ex-situ* XRD 분석을 하였다 (figure 30). 초기 tetragonal  $\text{TiO}_2$ 의 [101] plane을 나타내는  $25.4^\circ$  peak은 1.5 V에서  $23.9^\circ$ 와  $25.4^\circ$  두 peak이 겹친 형태로 보인다. 이는 orthorhombic  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  (JCPDS # 77.1387)의 [011]과 [101] plane과 일치한다. 또한 0.01 V까지 lithiation 되었을 때는  $25.4^\circ$  peak의 intensity가 줄어들고  $23.9^\circ$  peak이 증가하였다. 이는  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ 가 감소하고 tetragonal  $\text{Li}_1\text{TiO}_2$  [98]가 증가했다는 것을 나타낸다. 이때 전체 상이 어느 정도까지 변했는지 정확히 판단하기는 힘들지만  $\text{Li}_1\text{TiO}_2$  상과  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  상이 섞여있는 상태로 보여진다. Figure 29의 첫 번째 lithiation을 보면 단위  $\text{TiO}_2$  1분자당 1.5개의 리튬이온이 반응하였지만 이때의 용량은 전해질 부반응이 포함된 용량이기 때문에 정확히  $\text{TiO}_2$  구조 안에 얼마만큼의 리튬이온이 들어갔는지는 정확히 알 수 없다. 하지만 0.01 V의 XRD peak이 완벽한  $\text{Li}_1\text{TiO}_2$ 를 나타내지 않는 것을 봐서 단위  $\text{TiO}_2$  1분자당 1개보다는 적은 양의 리튬이온이 들어간 것으로 보인다. 한편, 3.0 V까지 de-lithiation시의 XRD peak을 보면 거의 초기상태로 상이 회복된 것처럼 보이지





**Figure 30.** XRD patterns obtained from the *c*-TiO<sub>2</sub> after lithiation (1.5 V and 0.01 V) and de-lithiation (3.0 V) in 1st cycle and de-lithiation (3.0 V) in 50th cycle.

만 초기상태와 약간 맞지 않는데 이는 미량의  $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$  상이 남아 있기 때문으로 보인다. 더욱이 50사이클 후 3.0 V까지 de-lithiation 시켜준 전극의 XRD peak을 보면 초기상태보다는 1.5 V일때와 비슷할 정도로 peak이 회복되지 않는 것을 보아 많은 양의 리튬이온이 trap되어 나오지 못했다는 것을 알 수 있다. 이 데이터는  $c\text{-TiO}_2$ 의 용량회화가 사이클이 진행되면서 리튬이온의 확산저항이 계속 누적됨에 따른 리튬이온의 trap때문이라는 것을 확실하게 보여주는 증거이다.

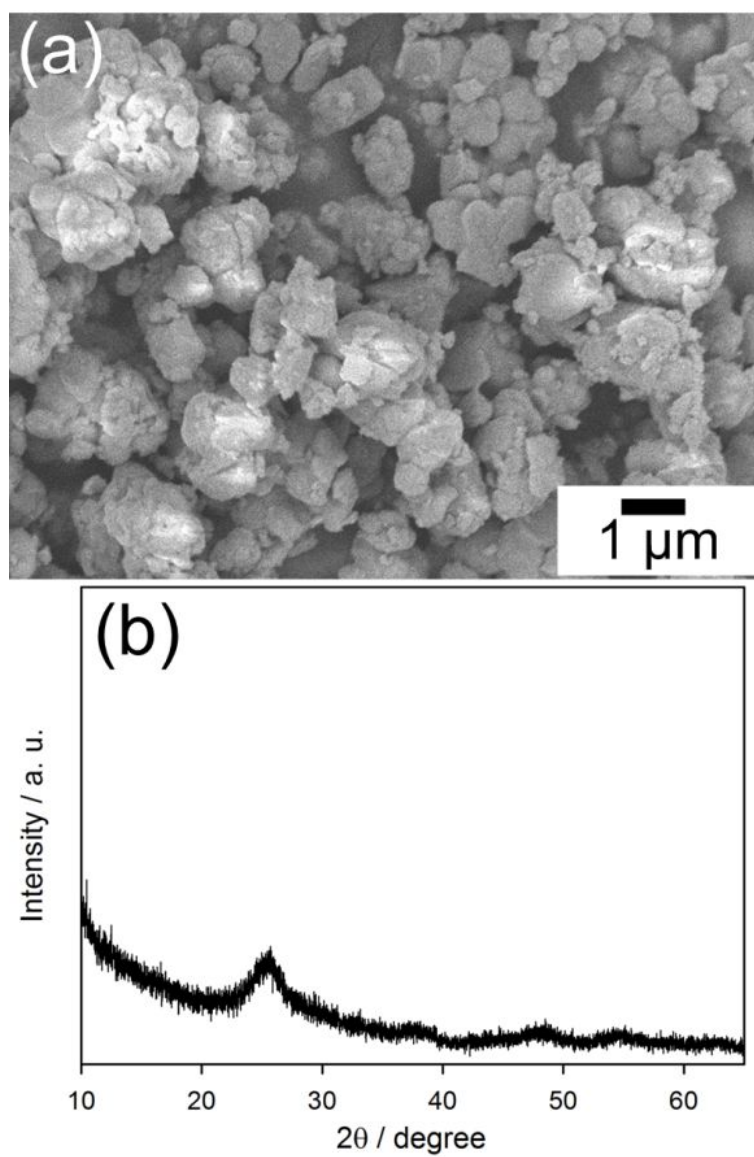
### 3.2.2. 비정질 타이타늄 이산화물 ( $\alpha\text{-TiO}_2$ )의 전기화학적 특성

앞서 살펴본 바와 같이, 결정질 타이타늄 이산화물 ( $c\text{-TiO}_2$ )은 용량을 늘리기 위해 전압을 1.5 V 이하로 내려 더 많은 리튬이온을 넣게 되면 구조적인 한계 때문에 사이클 성능이 퇴화된다. 이러한 구조적인 한계를 극복하기 위해 다음과 같이 precipitation을 통해 타이타늄 이산화물을 비정질의 형태로 합성하였다 ( $\alpha\text{-TiO}_2$ ). 우선, 타이타늄의 전구체인  $\text{TiOSO}_4$ 를 물에 녹여주면 titanium oxo anion의 형태로 존재하며 용액은 산성을 띈다. 이를 70°C로 가열해주면 산성의 물 속에 존재하는  $\text{H}^+$ 가 염기로 작용하는 titanium oxo anion의 OH와 만나 물이 빠져나오면서 비정질의  $\text{TiO}_2$ 가 형성된다. 그리고 이를 고온열처리를 하지 않고 결정이 형성되기 전까지의 온도 (300°C)로 진공 건조를 시켜 수분만 제거하면 비정질 타이타늄 이산화물 ( $\alpha\text{-TiO}_2$ )을 얻을 수 있다. 이렇게 합성한  $\alpha\text{-TiO}_2$ 의 FE-SEM 이미지와 XRD 패턴은 figure 31에서 보여진다. 그 크기는  $c\text{-TiO}_2$  샘플과 거의 비슷한 1  $\mu\text{m}$ 보다 약간 작은 상태이다 (figure 31a). 또한 XRD 패턴 (figure 31b)을 보면 25°근처에 약한 anatase [101] peak이 보이지만 intensity가 아주 작으며 이 이외의 peak은 전혀

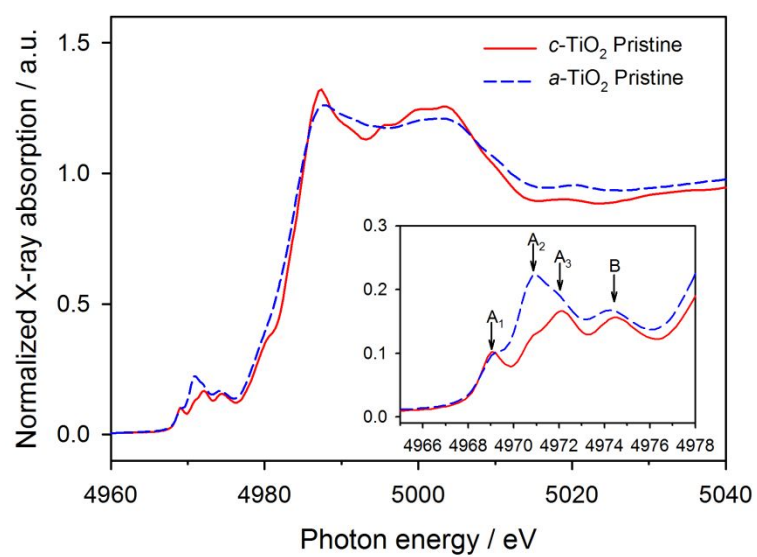
보이지 않는다. 이를 통해 결정성이 거의 없는 비정질의  $\text{TiO}_2$ 인 것을 확인할 수 있었다. 한편, nitrogen adsorption isotherm를 통해 Brunauer–Emmett–Teller (BET) surface area를 분석한 결과  $8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 표면적을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

이렇게 합성한 두 샘플 ( $c\text{-TiO}_2$ ,  $a\text{-TiO}_2$ )의 산화수와 미세 구조를 확인하기 위해 X-ray absorption spectroscopy (XAS) 분석을 실시하였다. Figure 32는 두 샘플의 바나듐 K-edge X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) spectra를 나타낸다. 두 spectra의 main edge 위치가 거의 일치하는 것을 보아 두 샘플의 산화수는  $\text{Ti}^{4+}$ 로 비슷하다. 또한 pre-edge를 통해 Ti의 local structure를 확인할 수 있다. Figure 32의 inset 그림에서 보듯  $\text{TiO}_2$ 의 pre-edge는 총 4개의 peak으로 구성된다. A1, A2 그리고 A3는 3d-4p hybridized state transition에 의해 나타나고, B는 4p-4s transition에 의해 나타난다 [69]. A1은 첫 번째 Ti-Ti shell에서 주변에 있는 4개의 Ti 원자에 의해 나타나는 peak이고, A2와 A3는 두 번째 Ti-Ti shell 중간에 있는 Ti 4p orbital과 Ti 3d orbital의 hybridization의 medium range order에 의해 나타나는 peak이며, B는 Ti 4s와 (또는) O 2p  $a_1$ -type orbital과 4p Ti orbital의 hybridization에 의해 나타나는 peak이다. 두 샘플의 pre-edge를 비교해보면  $a\text{-TiO}_2$ 에서의 A2 peak intensity가  $c\text{-TiO}_2$ 에서보다 훨씬 커진 것을 볼 수 있다. 이는 regular  $\text{TiO}_6$  octahedron에서 하나의 Ti-O bond의 길이가 늘어나 결국  $\text{TiO}_5$ 로 distortion되었을 때 나타나는 현상이며 이런 현상은 대부분 표면의 irregular한 structure를 갖는  $\text{TiO}_2$ 에서 많이 보인다 [99]. 즉,  $a\text{-TiO}_2$ 는 Ti의 local structure가 irregular하게 distortion되었다는 것을 의미하며 이는 곧 비정질 물질이라는 것을 나타낸다.

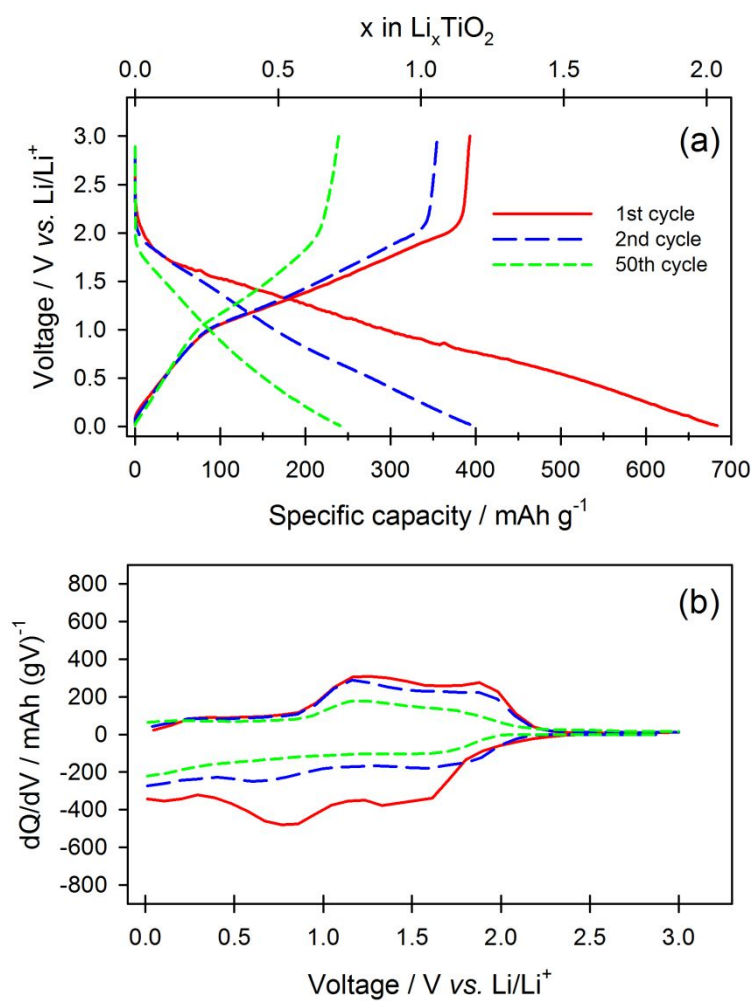
Figure 33a는 Li/*a*-TiO<sub>2</sub> cell의 전기화학적 충방전 voltage profile을 나타낸 것이고, figure 33b는 이를 미분하여 얻어진 differential capacity (dQ/dV)를 나타낸다. 첫 번째 lithiation/de-lithiation voltage profile을 보면 뚜렷한 voltage plateau가 보이지 않고 2.0 ~ 0.01 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 전압 영역에서 voltage가 monotonic한 slope 형태를 띤다. 또한 dQ/dV를 통해서 보아도 강한 peak이 보이지 않고 broad한 peak만이 존재한다. 이를 통해 *a*-TiO<sub>2</sub>는 *c*-TiO<sub>2</sub>와는 전혀 다른 반응 메커니즘을 가질 것이라 판단된다. *c*-TiO<sub>2</sub>에서 1.7 V의 plateau는 empty zigzag channel (octahedral site)에 리튬이온이 절반까지 들어가는 반응을 나타내는데 *a*-TiO<sub>2</sub>는 이러한 plateau반응이 없고 slope 형태만을 나타낸다는 것으로 보아 리튬이온이 정해진 empty octahedral site에 삽입되지 않고 다른 저장 공간에 들어간다는 것을 예상 할 수 있다. 앞서 살펴보았듯이 *a*-TiO<sub>2</sub>는 뚜렷한 구조가 존재하지 않는 비정질의 물질이다. 이는 정형화된 empty octahedral site가 존재하지 않고 정형화되지 않은 구조적 결함 (defect and disordered site)이 존재할 것이며 이러한 공간에 리튬이온이 삽입된 것으로 판단된다. 한편, 이미 1.7 V plateau 반응에 의해 절반이 찬 *c*-TiO<sub>2</sub>의 empty octahedral site는 1.5 V이하의 전압에서 리튬이온이 더 들어가면서 empty octahedral site가 막혀 리튬이온 확산속도가 감소하게 되는 반응을 겪어 리튬이온이 가역적으로 빠져 나오지 못해 사이클 성능이 퇴화되는데, *a*-TiO<sub>2</sub>는 리튬이온이 정형화되지 않은 구조적 결함에 들어간다면 *c*-TiO<sub>2</sub>에서 나타난 리튬이온 확산을 방해하는 문제점을 해결할 수 있을 것이라 예상된다. 하지만 *a*-TiO<sub>2</sub>의 첫 번째 사이클 효율은 57% (lithiation 용량: 684 mA h g<sup>-1</sup>, de-lithiation 용량: 393 mA h g<sup>-1</sup>)로 *c*-TiO<sub>2</sub> (62%)보다 더 좋지 않았다. *a*-TiO<sub>2</sub>의 첫



**Figure 31.** (a) FE-SEM image and (b) XRD pattern of  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>.



**Figure 32.** Normalized titanium K-edge XANES spectra of *c*-TiO<sub>2</sub> and *a*-TiO<sub>2</sub>.



**Figure 33.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity ( $dQ/dV$ ) plots obtained from  $\text{Li}/a\text{-TiO}_2$  cell. The solid, long dashed and short dashed line represents the first, second and fiftieth voltage profile, respectively.

번째 lithiation 용량을 보면  $684 \text{ mA h g}^{-1}$ 로  $c\text{-TiO}_2$  ( $496 \text{ mA h g}^{-1}$ )에서 보다  $188 \text{ mA h g}^{-1}$ 이 증가하였으며  $a\text{-TiO}_2$ 의 첫 번째 de-lithiation 용량은  $393 \text{ mA h g}^{-1}$ 로  $c\text{-TiO}_2$  ( $309 \text{ mA h g}^{-1}$ )에 비해  $84 \text{ mA h g}^{-1}$ 이 증가하였다. 첫 번째 lithiation 용량이  $c\text{-TiO}_2$ 보다  $a\text{-TiO}_2$ 에서 증가된 이유는 다음의 두가지 이유 때문으로 예측된다. 첫째  $a\text{-TiO}_2$ 는 리튬이온이 정형화되지 않은 공간에 삽입되어 리튬이온 확산저항이  $c\text{-TiO}_2$ 보다 작아져서 더 많은 리튬이온이 삽입되었을 것이고, 둘째  $a\text{-TiO}_2$ 는  $c\text{-TiO}_2$ 보다 표면의 불순물이 많아 부반응에 의해 적지 않은 리튬이온이 소모되었을 것이다. 또한 첫 번째 de-lithiation 용량이  $c\text{-TiO}_2$ 보다  $a\text{-TiO}_2$ 에서 증가된 이유는 전자와 같은 이유로 확산저항이 줄어들어서 더 많은 리튬이온이 탈리되었기 때문일 것이다. 이처럼 lithiation과 de-lithiation 용량이 늘었지만 lithiation용량이 de-lithiation용량에 비해 너무 많이 증가한 것은 lithiation시 불순물에 의한 부반응이 심각하다는 증거일 것이다. 이러한 부반응때문에 초기 효율도 좋지 않게 나온 것이라 예상된다. 한편  $a\text{-TiO}_2$ 의 50번째 사이클에서 가역 용량 (lithiation 용량:  $241 \text{ mA h g}^{-1}$ , de-lithiation 용량:  $239 \text{ mA h g}^{-1}$ )은  $c\text{-TiO}_2$ 보다 크다. 이는 연속되는 충방전을 하더라도  $a\text{-TiO}_2$ 에서의 리튬이온 확산저항은  $c\text{-TiO}_2$ 에서처럼 급격히 증가하지 않았기 때문이라 예상되며 다음 파트 (3.2.4)에서 더 자세히 다루었다. 이처럼 비정질로 만든  $\text{TiO}_2$ 는 가역용량적인 측면에서는 성능이 개선되었지만 초기 부반응에 의한 리튬소모가 많다는 단점 때문에 이에 대한 개선이 필요했다.

### 3.2.3. *n*-butyl lithium으로 표면 처리된 비정질 타이타늄 이산화물 ( $a\text{-TiO}_2$ (*n*-BuLi treated))의 전기화학적 특성

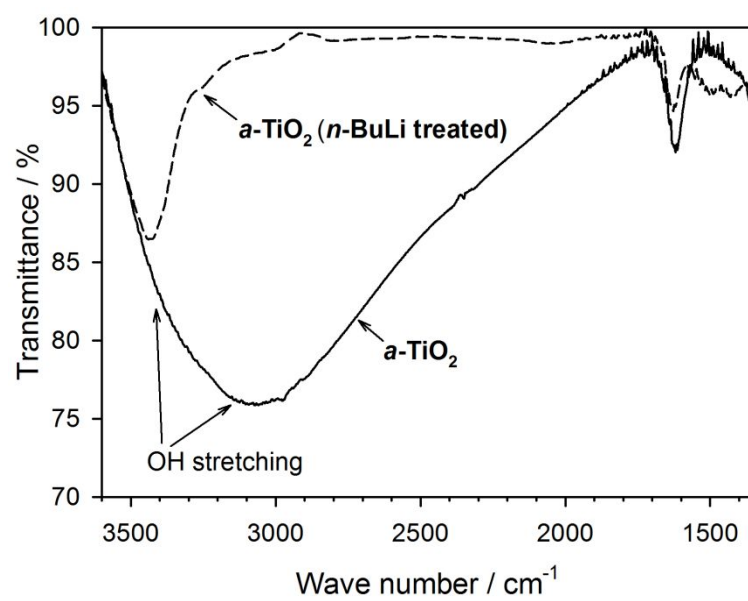
전 파트에서 본 바와 같이,  $a\text{-TiO}_2$ 는 표면의 불순물에 의한 부반응으로 리



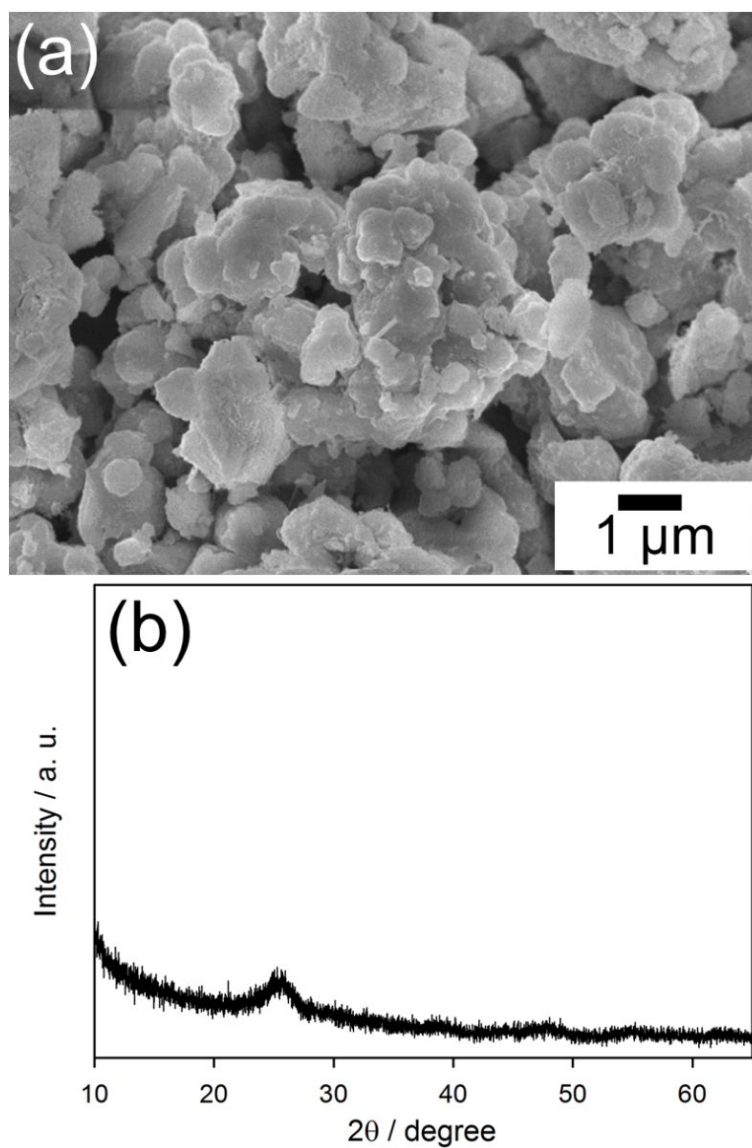
틱이온 소모가 심각하여 초기 효율이 좋지 않았는데 이를 개선시켜줘야 더 좋은 성능을 기대할 수 있다.  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>는 합성과정 중에 고온의 열처리를 하지 않기 때문에 표면에 흡착된 물 (adsorbed water)과 hydroxyl group들이 많이 존재할 것이다 [99, 100]. 이러한 불순물들은 앞서 말한 반응식 7, 8과 같은 부반응을 일으키며 리튬이온을 소모시킬 것이다. 이러한 불순물들을 제거하기 위해서 앞서 사용했던 방법과 동일하게 낮은농도 (0.05 M)의 *n*-butyl lithium을 통해 proton을 제거하는 표면처리를 해주었다. 이렇게 표면처리 된 샘플 ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated))을 표면처리를 하지 않은 샘플 ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>)과 표면의 작용기의 차이를 보기 위해 Fourier-transform infrared (FT-IR) 분석을 하였다. Figure 34는 이 두 샘플의 FT-IR spectra를 나타낸다. 표면 처리하지 않은 샘플은 3500 cm<sup>-1</sup> ~ 1800 cm<sup>-1</sup>의 넓은 영역에서 강한 흡수 spectrum이 나왔다. 이는 free hydroxyl group과 hydrogen의 결합정도에 따라 다양한 파장을 가진 hydroxyl group의 O-H stretch spectrum을 나타낸다 [92-94]. 이처럼 표면 처리하지 않은  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>는 표면에 많은 hydroxyl group이 존재한다는 것을 확인했다. 반면 표면처리를 한  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) 샘플은 3500 cm<sup>-1</sup>의 peak만 남아있고 나머지 3300 cm<sup>-1</sup> ~ 1800 cm<sup>-1</sup>의 넓은 영역의 peak은 사라졌다. 이는 *n*-butyl lithium 처리로  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> 표면의 proton이 제거되면서 표면의 hydrogen-bonded hydroxyl group (-OH)이 줄어들고 -OLi<sup>+</sup>기로 변했다는 것을 의미한다. Figure 35는 이렇게 표면 처리한 샘플 ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated))의 형상과 구조를 보여주는 FE-SEM 이미지와 XRD pattern이다. 이는 표면처리를 하지 않은 샘플 ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>, figure 31)과 거의 동일한 것으로 보아 표면처리를 하더라도 그 형상과 구조는 변하지 않았다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 figure 36의 바나듐

K-edge XANES spectra에서 보여진 것과 같이 두 샘플간의 main edge 및 pre-edge의 위치와 intensity가 거의 동일한 것으로 보아 산화수와 local structure는 표면처리를 하더라도 변하지 않았다는 것을 확인 할 수 있었다. 이렇게 *n*-butyl lithium으로 표면처리를 했을 때 비록 그 농도가 낮더라도 *a*-TiO<sub>2</sub>의 bulk에 리튬이온이 삽입되었는지를 알아보기 위해 Li/*a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cell을 만들어 OCV에서 3.2 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)까지 de-lithiation을 먼저 시켜보았다. 그 결과 figure 37에서 보듯 용량이 거의 나오지 않은 것을 봐서 리튬이온이 *a*-TiO<sub>2</sub>의 bulk에 삽입되지는 않고 표면만 변했다는 것을 확인 할 수 있었다.

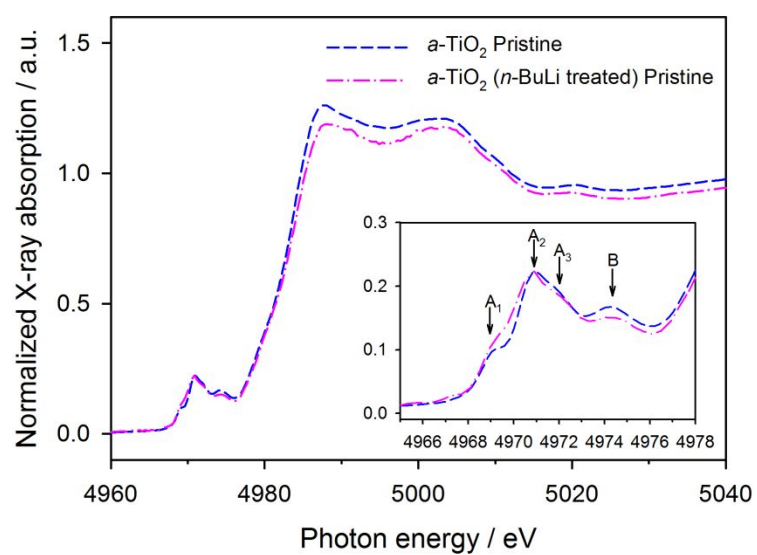
Figure 38a는 Li/*a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cell의 전기화학적 충방전 voltage profile을 나타낸 것이고, figure 38b는 이를 미분하여 얻어진 differential capacity (dQ/dV)를 나타낸다. 이 샘플의 첫 번째 사이클 효율은 74% (lithiation 용량: 516 mA h g<sup>-1</sup>, de-lithiation 용량: 381 mA h g<sup>-1</sup>)로 표면처리를 하지 않은 샘플 (*a*-TiO<sub>2</sub>, 효율: 57%, lithiation 용량: 684 mA h g<sup>-1</sup>, de-lithiation 용량: 393 mA h g<sup>-1</sup>)보다 17%나 개선되었다. 여기서 중요한 점은, 표면처리를 하더라도 de-lithiation 용량은 거의 변하지 않고 lithiation 용량만이 줄었다는 것이다. 이는 lithiation 과정 중의 리튬이온 소비만 줄었다는 것을 의미하며, 그 원인은 *n*-butyl lithium을 이용한 표면처리로 인해 hydroxyl group이 감소하여 lithiation시 부반응이 줄어들었기 때문일 것이다. 이렇게 표면처리한 샘플 (*a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated))은 앞의 두 샘플 (*c*-TiO<sub>2</sub>, *a*-TiO<sub>2</sub>)보다 초기가역성이 증가했을 뿐만 아니라 50번째 사이클에서의 가역용량 (lithiation 용량: 290 mA h g<sup>-1</sup>, de-lithiation 용량: 287 mA h g<sup>-1</sup>)도 가장 크다. 이는 비정질의 구조적인 장점 뿐만 아니라 표면처리에 의한 긍정적인 효과도 작용했을 것이라 판단되며



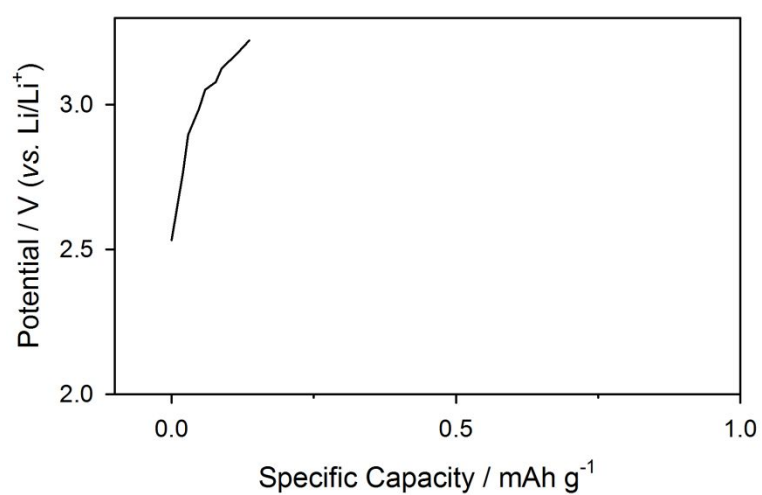
**Figure 34.** FT-IR spectra of the  $\alpha$ - $\text{TiO}_2$  sample recorded before and after  $n$ -butyl lithium treatment.



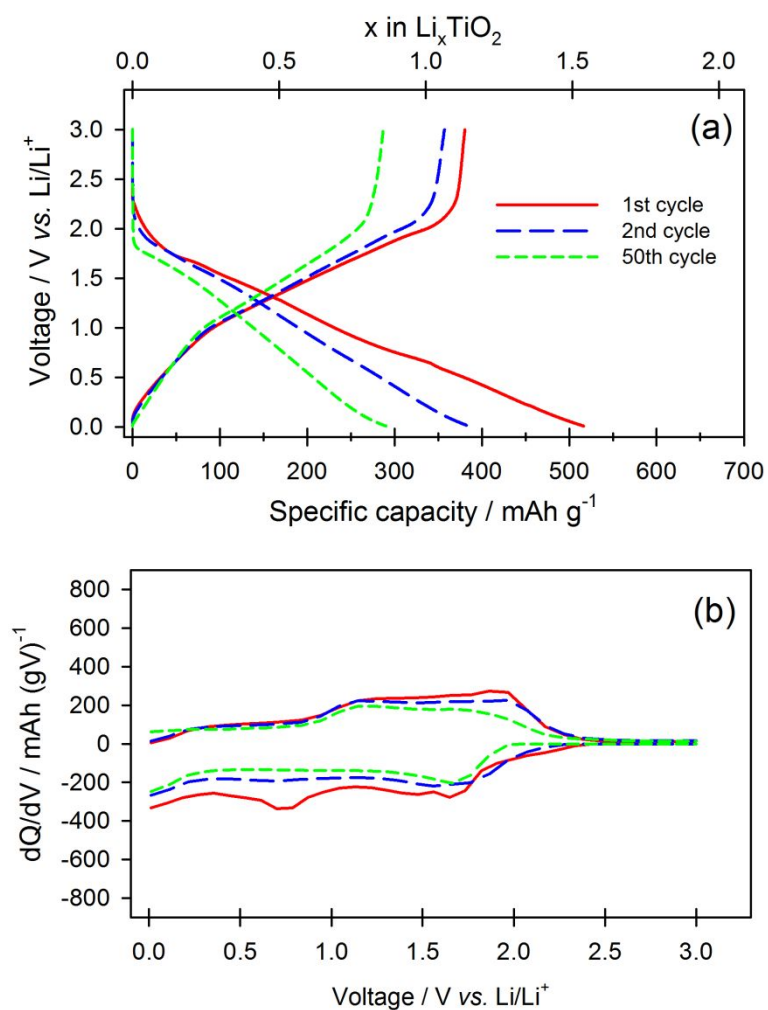
**Figure 35.** (a) FE-SEM image and (b) XRD pattern of  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated).



**Figure 36.** Normalized titanium K-edge XANES spectra of  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> ( $n$ -BuLi treated).



**Figure 37.** Galvanostatic de-lithiation voltage profile (from OCV to 3.2 V) obtained from the Li/ $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cell.

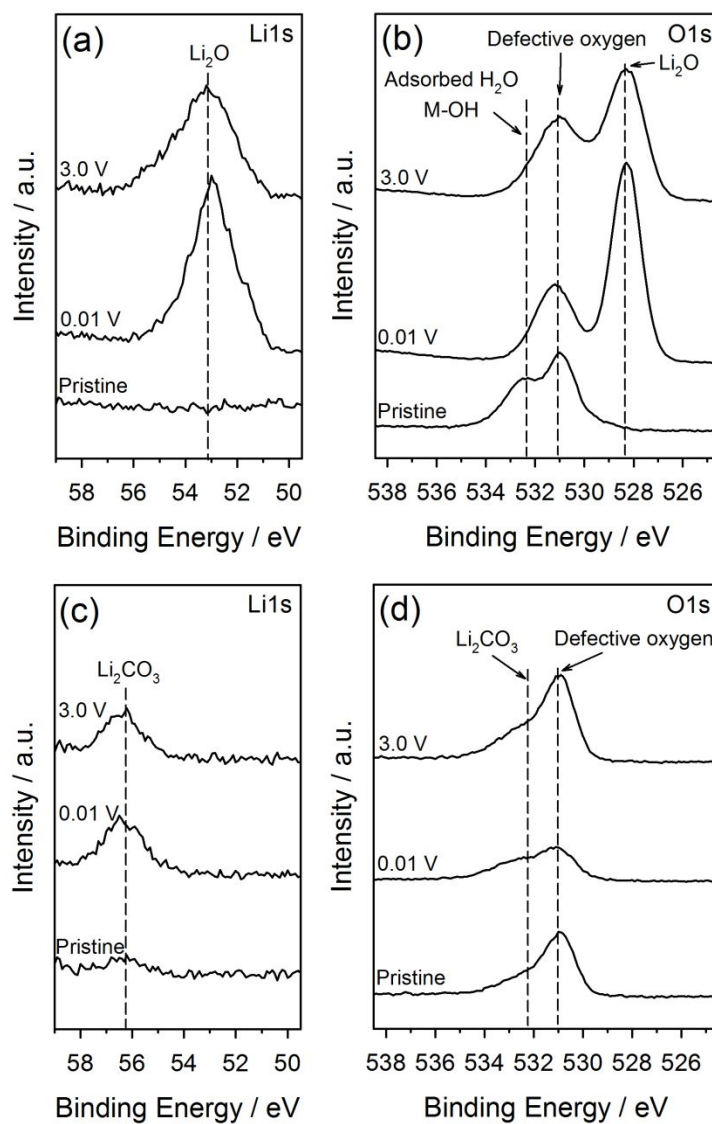


**Figure 38.** (a) Galvanostatic lithiation/de-lithiation voltage profiles and (b) corresponding differential capacity ( $dQ/dV$ ) plots obtained from  $\text{Li}/a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated) cell. The solid, long dashed and shot dashed line represents the first, second and fiftieth voltage profile, respectively.

이는 다음파트 (3.2.4)에서 자세히 다루었다.

Figure 39는 충방전 과정중에 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 실험을 통해 얻어진  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>의 Li 1s (figure 39a)와 O 1s spectra (figure 39b) 그리고  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated)의 Li 1s (figure 39c)와 O 1s spectra (figure 39d)를 나타낸다. 각 샘플의 초기상태 (pristine) spectra는 표면 (top-most)에서 측정하였으며, lithiation 후 샘플 (0.01 V)과 de-lithiation 후 샘플 (3.0 V)은 전극 표면의 SEI를 제거해 주기 위해 Ar-ion beam을 이용해 1시간 동안의 etching 후 측정하였다.  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> 샘플의 초기상태 (pristine) O 1s spectrum을 보면 531과 532.3 eV에서 peak이 나타난다. 531 eV의 peak은 bulk  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>의 defective oxygen을 나타내며 532.3 eV의 peak은 흡착된 물 (adsorbed water)과 M-OH을 나타낸다 [101-104]. 이는 defective oxygen을 갖는  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> 표면에 흡착된 물과 hydroxyl group이 많이 분포돼 있다는 것을 나타낸다. 이 샘플이 0.01 V까지 lithiation된 후의 spectra를 보면, O 1s의 532.3 eV peak이 대부분 줄어들고 Li<sub>2</sub>O를 나타내는 528.5 eV peak이 생성되었으며 Li 1s에서도 Li<sub>2</sub>O를 나타내는 53.1 eV peak이 생성되었다 [105, 106]. 이렇게 흡착된 물과 hydroxyl group이 사라지고 Li<sub>2</sub>O가 생성되었다는 것은 lithiation과정 중에 흡착된 물과 hydroxyl group이 리튬이온을 소모시키며 반응하여 부반응 산물로 Li<sub>2</sub>O가 생성되었다는 것을 말하고 이 반응은 반응식 6, 7에서 볼 수 있다. 또한 이 샘플이 3.0 V까지 de-lithiation된 후의 spectra를 보면, Li<sub>2</sub>O를 나타내는 peak들 (Li 1s의 53.1 eV, O 1s의 528.5 eV)의 intensity는 약간 줄어들었지만 여전히 많이 남아있는 것을 볼 수 있다. 이는 한번 만들어진 Li<sub>2</sub>O는 de-lithiation을 하더라도 가역적으로 돌아가지 않고 전극표면에 계속 남아있게 된다는 것을 말한다. 이러한



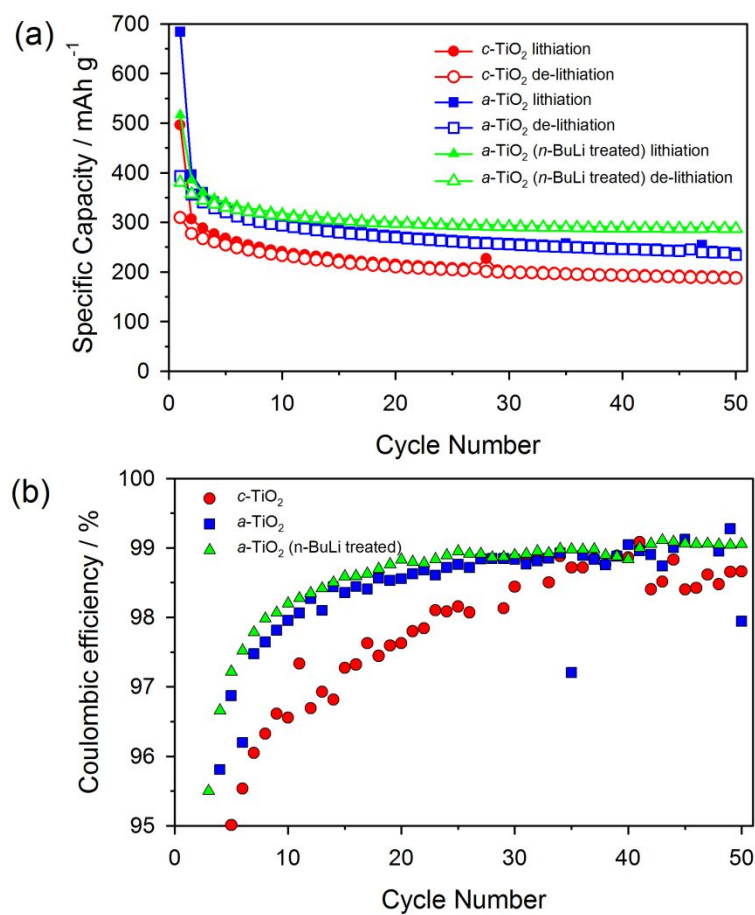


**Figure 39.** (a) Li1s XPS spectra and (b) O1s spectra obtained from the  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> electrode after lithiation (0.01 V) and de-lithiation (3.0 V). (c) Li1s XPS spectra and (d) O1s spectra obtained from the  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) electrode after lithiation (0.01 V) and de-lithiation (3.0 V).

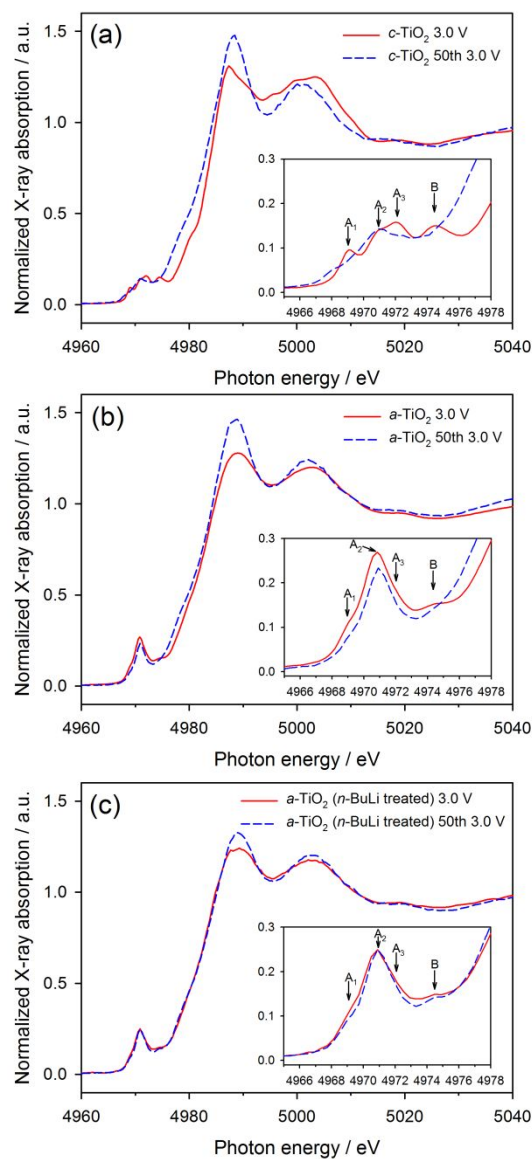
비가역적 표면 부반응은  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>의 초기비가역에 결정적인 원인이 되었을 것이다. 한편 표면처리를 해준 샘플 ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> ( $n$ -BuLi treated))의 초기상태 O 1s spectrum을 보면 531 eV peak과 532 eV의 shoulder peak이 관찰된다. 531 eV peak은 앞서 말한 바와 같이 bulk  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>의 defective oxygen을 나타내며 532 eV의 shoulder peak은 Li 1s spectrum의 56 eV peak과 함께 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 나타낸다 [106-108]. 표면처리과정 중  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> 표면에는 O-Li compound가 형성되었을 것이며 이 compound는 전극을 만드는 과정 중에 대기중의 CO<sub>2</sub>와 결합하여 이러한 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 형성되었을 것으로 판단된다 [106, 107]. 또한 이 샘플의 lithiation된 상태 (0.01 V)와 de-lithiation된 상태 (3.0 V)에서의 spectra를 보면, bulk  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>의 defective oxygen (O 1s 531 eV)를 나타내는 peak과 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (O 1s 532 eV, Li 1s 56 eV)를 나타내는 peak들 이외에 다른 peak은 보이지 않는다. 이처럼 부반응의 산물이며 초기 비가역의 원인이 된 Li<sub>2</sub>O가 생성되지 않았다는 것은 표면처리를 통해 hydroxyl group이 제거된 이 샘플은 lithiation을 하더라도 반응식 6, 7과 같은 부반응이 거의 일어나지 않았다는 것을 의미한다.

#### 3.2.4. 세 가지 타이타늄 이산화물 (TiO<sub>2</sub>)의 가역성 비교

Figure 40a는 앞서 살펴본 세 가지 타이타늄 이산화물( $c$ -TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> ( $n$ -BuLi treated))의 사이클 성능을 나타내고 figure 40b는 이에 따른 사이클 별 효율을 나타낸다. 결정질 물질인  $c$ -TiO<sub>2</sub>는 초기부터 가역용량 (de-lithiation 용량: 309 mA h g<sup>-1</sup>)이 세 샘플 중 가장 작으며 사이클 성능도 좋지 않아 50 사이클 이후에도 가역용량 (de-lithiation 용량: 187 mA h g<sup>-1</sup>)이 가장 작다. 또한  $c$ -TiO<sub>2</sub>는 사이클 별 효율도 전체사이클에 걸쳐서 가장 낮게 나타났다. 한



**Figure 40.** (a) Cycle performance and (b) coulombic efficiency of Li/various  $\text{TiO}_2$  cell.



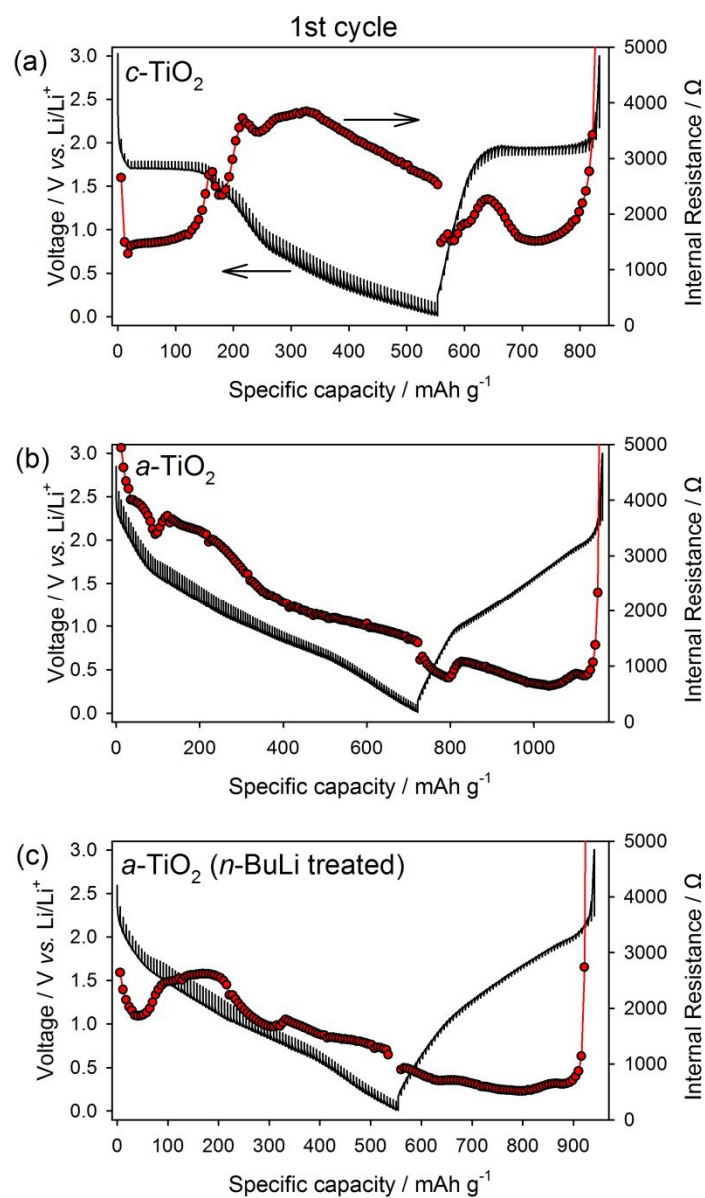
**Figure 41.** Normalized vanadium K-edge XANES spectra of (a)  $c\text{-TiO}_2$ , (b)  $a\text{-TiO}_2$  and (c)  $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated) electrodes at de-lithiation (3.0 V) after 1st cycle and 50th cycle.

편 비정질로 합성한 두 샘플 ( $a\text{-TiO}_2$ ,  $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated))은 초기가역용량이 결정질 물질 ( $c\text{-TiO}_2$ )보다 컸으며 50사이클 이후에도 결정질 물질 ( $c\text{-TiO}_2$ )보다 큰 상태로 유지된다. 하지만 이 두 샘플도 표면처리의 유무에 따라 장기사이클 용량퇴화속도가 다르게 나타났는데 표면처리를 해준 샘플 ( $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated))이 용량을 장기사이클까지 잘 유지하였다. 또한 이 샘플은 표면 처리하지 않은 샘플보다 전체적인 사이클 동안 효율이 더 좋게 나왔다.

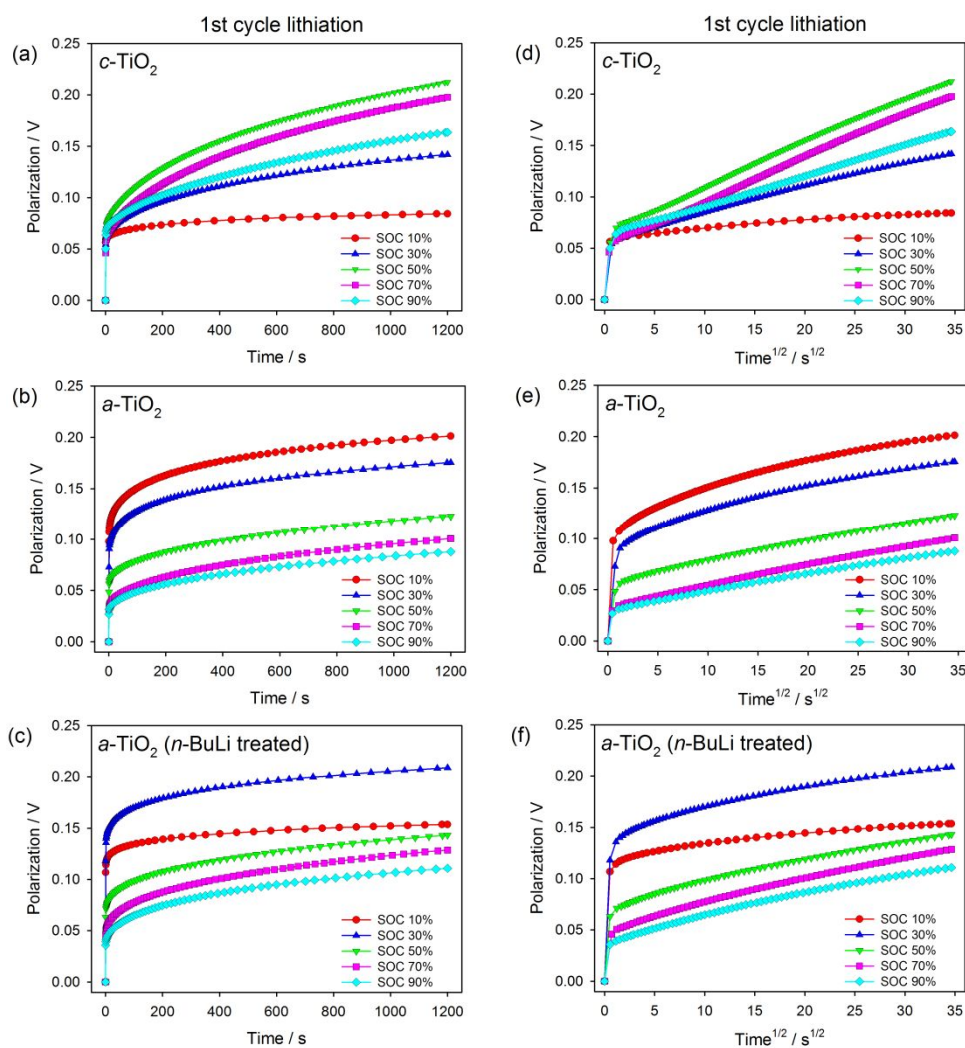
이러한 경향성은 figure 41의 첫 번째와 50번째 de-lithiation 상태에서 측정된 바나듐 K-edge XANES spectra에서도 일치한다.  $c\text{-TiO}_2$  (figure 41a)는 50번째 de-lithiation시의 spectrum이 첫 번째 de-lithiation시의 spectrum과 비교해보면 많이 negative shift한 것을 볼 수 있다. 이는 50번째 de-lithiation 전극이 첫 번째 de-lithiation 전극보다 더 산화수가 낮은 상태에 있다는 것을 말한다. 즉, 이 샘플은 사이클이 진행됨에 따라 리튬이온이 많이 trap되었다는 것을 의미한다. 한편,  $a\text{-TiO}_2$  (figure 41b)는 50번째 de-lithiation시의 spectrum이 첫 번째 de-lithiation시의 spectrum과 비교해보면 약간 negative shift한 것을 볼 수 있다. 그 차이는  $c\text{-TiO}_2$ 에서의 차이보다 작은 수치이다. 이는 사이클이 진행됨에 따라 리튬이온의 trap되는 양이  $c\text{-TiO}_2$ 에서보다는 작다는 것을 의미한다. 한편,  $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated) (figure 41c)는 두 spectra가 거의 완벽히 일치한다. Inset 그림에서 pre-edge의 크기와 위치를 보더라도 거의 완벽히 일치한다는 것을 볼 수 있다. 이는 사이클이 진행됨에 따라 리튬이온의 trap이 많이 일어나지 않고 사이클이 안정적으로 유지된다는 것을 의미한다.

이렇게 세 가지 샘플이 가역성 차이가 나는 이유를 알아보기 위해 galvanostatic intermittent titration technique (GITT) 테스트를 실시하였다. Figure

42는 첫 번째 사이클에서의 GITT voltage profile과 이에 따른 내부저항 (internal resistance)을 중첩해서 보여준다.  $c\text{-TiO}_2$  (figure 42a)는 lithiation시 1.7 V의 plateau에서 내부저항이 작게 형성되다가 plateau가 끝남과 동시에 급격히 증가하는 모습을 보인다. 반면 두 비정질 샘플들 (figure 42b-c)의 경우 초반에 내부저항이 컸다가 lithiation을 함에 따라 점차 줄어드는 모습을 보인다. 내부저항은 IR-drop, charge transfer 그리고 mass transfer 저항의 합으로 나타난다. 이를 GITT 테스트를 통해 정확히 분리하기는 쉽지 않지만 그래프 계형을 통해 IR-drop과 diffusion 저항으로 분리가 가능하다. Figure 43a-c는 첫 번째 lithiation에서 state of charge (SOC) 별로 closed-circuit voltage (CCV)부터 quasi-open-circuit voltage (QOCV)까지 전류가 끊긴 상태의 1200초 동안 전압의 polarization 거동을 나타낸 그래프이다. 이 그래프의 기울기 차이를 통해 IR-drop과 diffusion 저항을 분리할 수 있는데, figure 43d-f와 같이 전압 polarization 거동을 시간의 제곱근에 대해 plot하였을 때 그 기울기가 직선인 구간을 diffusion 저장, 그 직전 구간을 IR-drop으로 나눌 수 있다 [109]. 이때 그 경계가 1.3초였기 때문에 0.0초부터 1.3초까지의 전압 차에 의한 저항을 IR-drop이라 보고 그 이후 (1.3~1200초)의 전압 차에 의한 저항을 diffusion 저항이라 판단하여 figure 44와 같이 분리해 보았다. 이 그래프에서 눈 여겨 봐야 하는 것은 SOC별로 IR-drop과 diffusion 저항의 크기변화이다. 흥미롭게도 결정질 샘플 (figure 44a)은 SOC에 따라 IR-drop은 거의 일정하지만 diffusion 저항은 크게 변화하였다. 이는 전기전도도에 의해 영향을 많이 받는 IR-drop이 전체적으로 일정한 것으로 보아 SOC별로 전기전도도는 거의 일정하다고 볼 수 있다. 하지만 결정 구조 안에서의 움직임에 영향을 미치

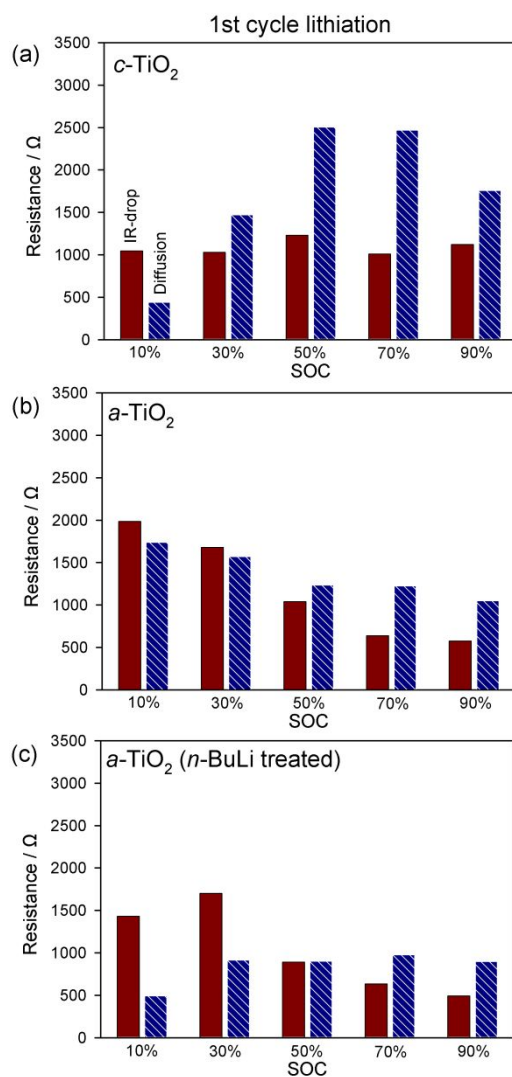


**Figure 42.** GITT voltage profiles and evolution of internal resistance of (a)  $c\text{-TiO}_2$ , (b)  $a\text{-TiO}_2$  and (c)  $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated) cells observed at 1st cycle.

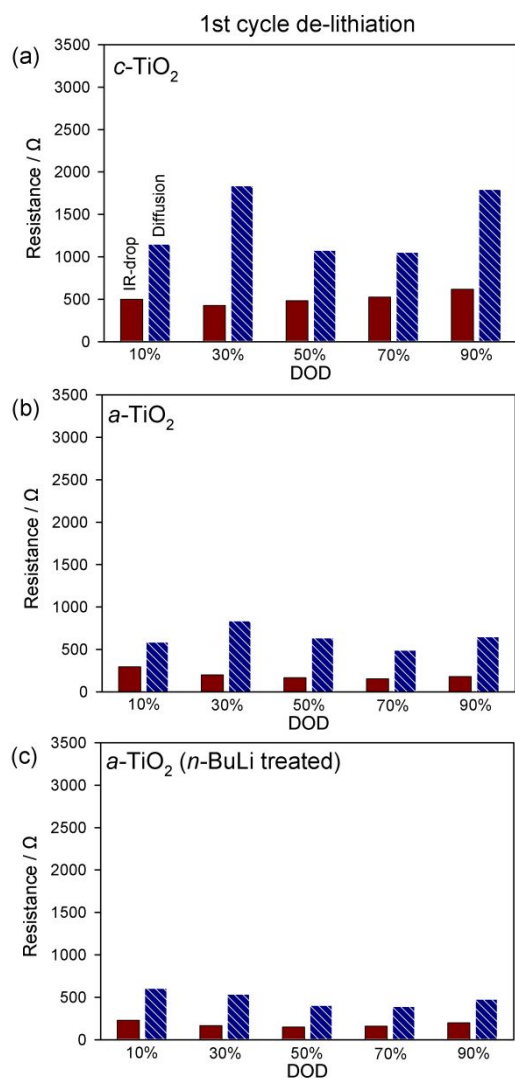


**Figure 43.** Transient voltage profiles in a single current interruption step obtained with the (a)  $c\text{-TiO}_2$ , (b)  $a\text{-TiO}_2$  and (c)  $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated) cells in the 1st lithiation step. Transient voltage profiles for the titration plotted against  $\text{time}^{1/2}$  obtained with the (d)  $c\text{-TiO}_2$ , (e)  $a\text{-TiO}_2$  and (f)  $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated) cells in the 1st lithiation step. Voltage profiles at the SOC 10%, SOC 30%, SOC 50%, SOC 70% and SOC 90% are given.





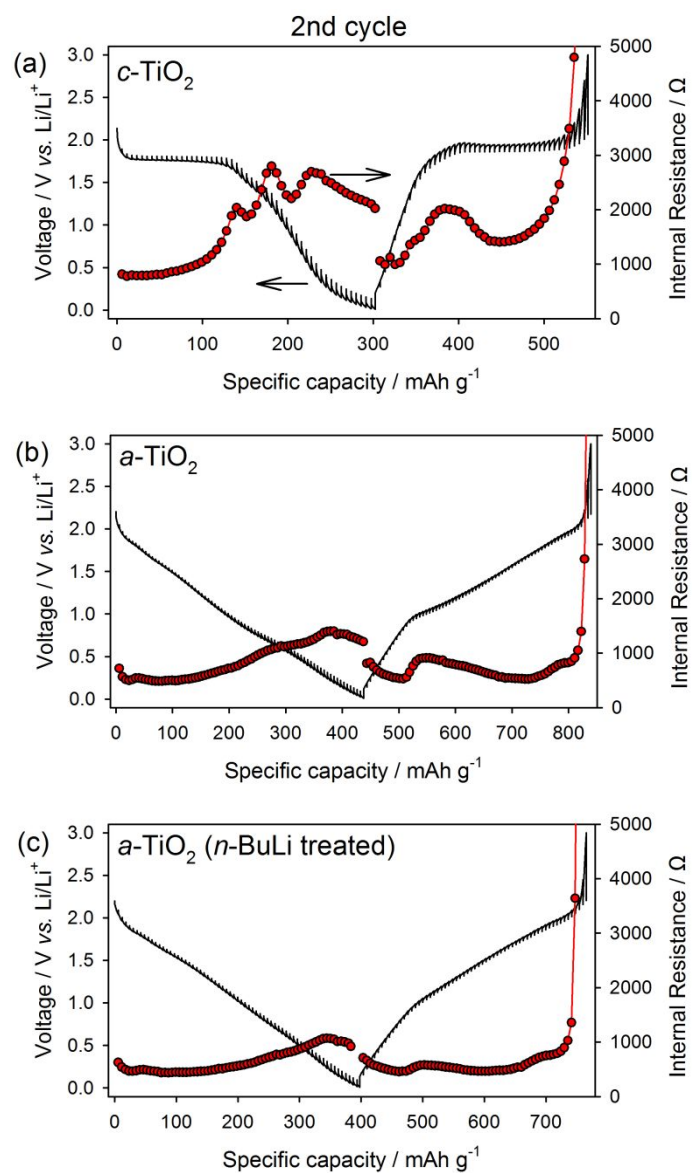
**Figure 44.** Separation of the internal resistance to IR-drop and diffusion resistance term obtained with the (a)  $c\text{-TiO}_2$ , (b)  $a\text{-TiO}_2$  and (c)  $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated) cells in the 1st lithiation step as following the SOC.



**Figure 45.** Separation of the internal resistance to IR-drop and diffusion resistance term obtained with the (a)  $c\text{-TiO}_2$ , (b)  $a\text{-TiO}_2$  and (c)  $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated) cells in the 1st de-lithiation step as following the DOD.

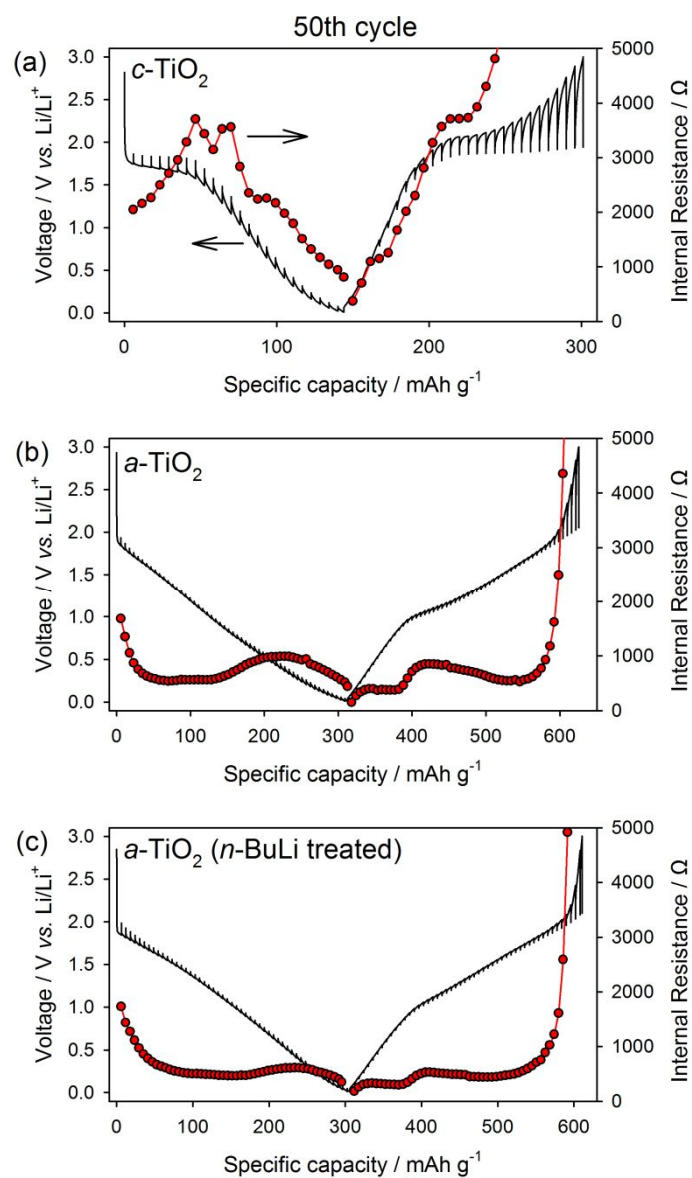
는 diffusion 저항이 1.7 V plateau 이후 구간부터 급증하는 것으로 보아 단위  $c\text{-TiO}_2$  1분자당 리튬이온이 0.5개이상 들어가게 되면 리튬이온이  $c\text{-TiO}_2$  구조 안에서 이동이 힘들어 진다는 것을 알 수 있다. 이러한 이유 때문에 리튬이온이 많이 들어가기 힘들었을 것이다. 한편 두 비정질 샘플들 (figure 44b-c)은 SOC에 따라 IR-drop은 크게 줄어드지만 diffusion 저항은 그 차이가 작게 나타난다. 이는 비정질 샘플의 전기전도도가 초반에는 좋지 않지만 리튬이온이 들어올수록 증가한다는 것을 의미하며, 비정질 구조 안에서 리튬이온의 이동은 SOC에 따라 큰 차이가 없다는 것을 나타낸다. 한편, 첫 번째 delithiation시 내부저항의 변화는 figure 42에서 볼 수 있으며, 이때 IR-drop과 diffusion 저항을 앞에서와 같은 방법으로 나누어 depth of discharge (DOD)에 따라 분리해 보았다 (figure 45). 이를 통해 전체 내부저항은 결정질 샘플이 비정질 샘플보다 크다는 것을 알 수 있다. 특히 결정질 샘플과 비정질 샘플의 저항차이는 IR-drop차이 보다는 대부분 diffusion 저항차이에 의한 것으로 나타난다. 이는 한번 lithiation을 겪은 후에는 결정질 샘플과 비정질 샘플 모두 전기전도도는 작게 안정되지만 그 구조 안에서의 리튬이온 diffusion은 큰 차이가 난다는 것을 의미한다. 즉, 결정질 구조 안에서의 리튬이온 거동이 비정질 구조 안에서의 거동보다 느리다는 것을 나타낸다. 심지어  $c\text{-TiO}_2$ 는 1.9 V plateau에서 저항이 감소하지만 비정질에서의 저항보다는 크게 나타났다.

두 번째 사이클에서의 GITT voltage profile과 이에 따른 내부저항 (internal resistance)을 중첩한 그래프는 figure 46에 보여진다. 두 번째 사이클에서의  $c\text{-TiO}_2$  그래프 (figure 46a)를 보면, 내부저항의 거동이 첫 번째 사이클에서와

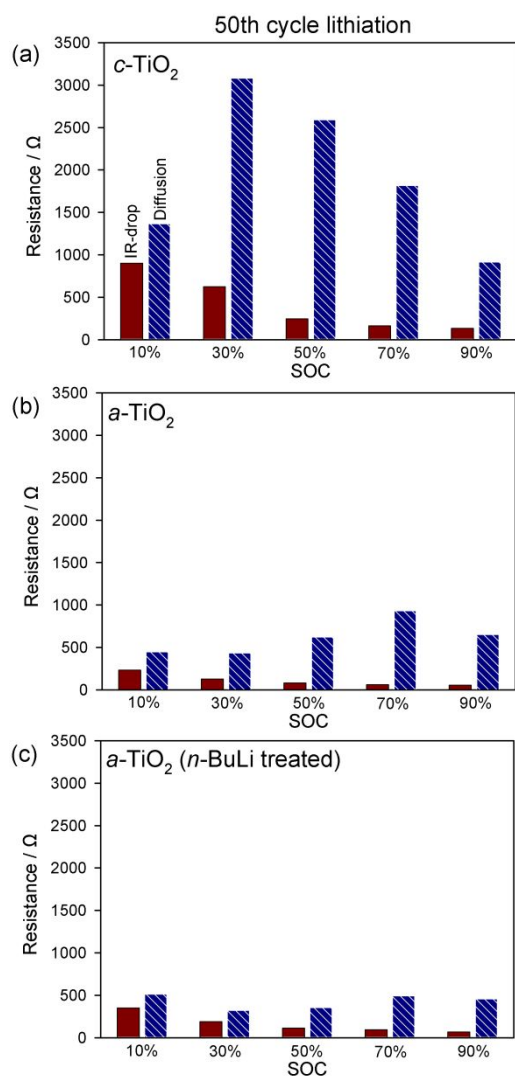


**Figure 46.** GITT voltage profiles and evolution of internal resistance of (a)  $c\text{-TiO}_2$ , (b)  $a\text{-TiO}_2$  and (c)  $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated) cells observed at 2nd cycle.

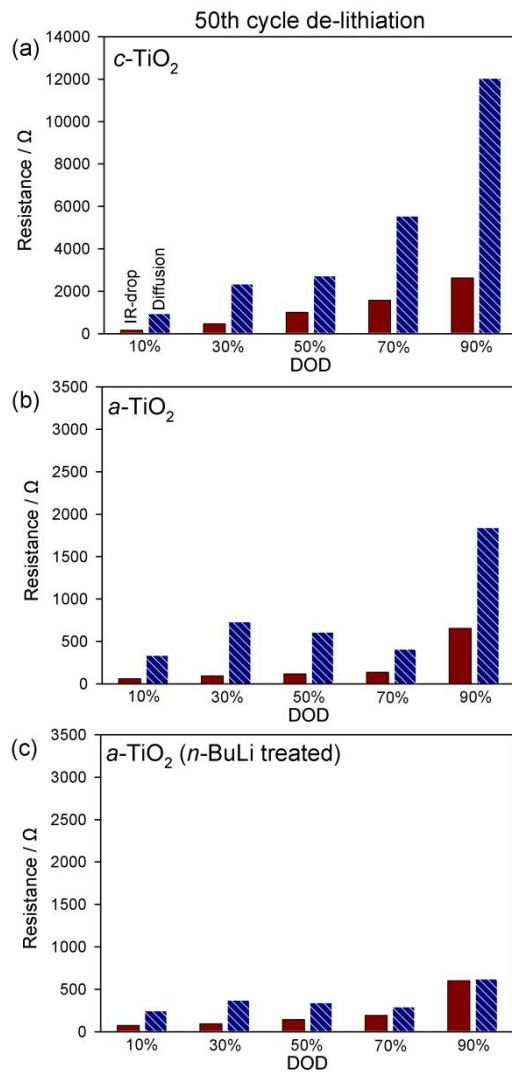
비슷하지만 전체적으로 약간 감소하였다. 이는 첫 번째 사이클에서 리튬이온이 한번 삽입/탈리가 일어나면서 리튬이동 통로가 어느 정도 활성화되었기 때문이라 예상된다. 하지만 두 비정질 샘플들 (figure 46b-c)과 비교해 본다면  $c\text{-TiO}_2$ 는 내부저항이 모든 구간에서 크다는 것을 알 수 있다. 두 비정질 샘플들의 경우 첫 번째 lithiation 구간 (figure 42b-c)에서는 lithiation 초반에 큰 IR-drop의 영향으로 내부저항이 컸지만 lithiation 말단에 와서는 IR-drop이 대폭 감소하여 전체적인 내부저항도 감소하였다. 이렇게 한번 감소된 내부저항은 de-lithiation시에도 작은 상태로 유지되었고 두 번째 사이클에서도 계속 작게 유지가 되었다. 한편 figure 47에서 50번째 사이클에서의 내부저항 거동을 보면 두 비정질 샘플들 (figure 47b-c)은 내부저항이 여전히 작게 유지되었지만, 결정질 샘플 (figure 47a)은 내부저항이 전체적으로 많이 증가하였다. 이러한 내부저항 증가는 figure 48a와 figure 49a에서 보듯 IR-drop보다는 diffusion 저항의 증가 때문으로 나타났다. 하지만 두 비정질 샘플들 (figure 48b-c, figure 49b-c)은 de-lithiation 말단을 제외하고는 전체적으로 IR-drop과 diffusion 저항 모두 작게 유지되었다. 이렇게 초기 사이클과 50번째 사이클에서의 내부저항 거동을 분석해보았는데 요약해보면 다음과 같다.  $c\text{-TiO}_2$ 는 사이클 초반에는 내부저항이 작았지만 사이클이 진행됨에 따라 급증했고 그 주된 원인은 IR-drop보다는 diffusion 저항의 증가 때문으로 나타났다.  $c\text{-TiO}_2$ 는 figure 50a와 같이 리튬이온 이동 통로가 empty octahedral site로 제한되어있다. 따라서  $c\text{-TiO}_2$ 를 1.5 V 이하로 내려 리튬이온을 더 넣으면 리튬이온이 empty octahedral site를 막기 때문에 de-lithiation시 충분히 리튬이온이 빠져 나오지 못하게 된다. 이렇게 trap된 리튬이온은 다음사이클 lithiation



**Figure 47.** GITT voltage profiles and evolution of internal resistance of (a)  $c\text{-TiO}_2$ , (b)  $a\text{-TiO}_2$  and (c)  $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated) cells observed at 50th cycle.

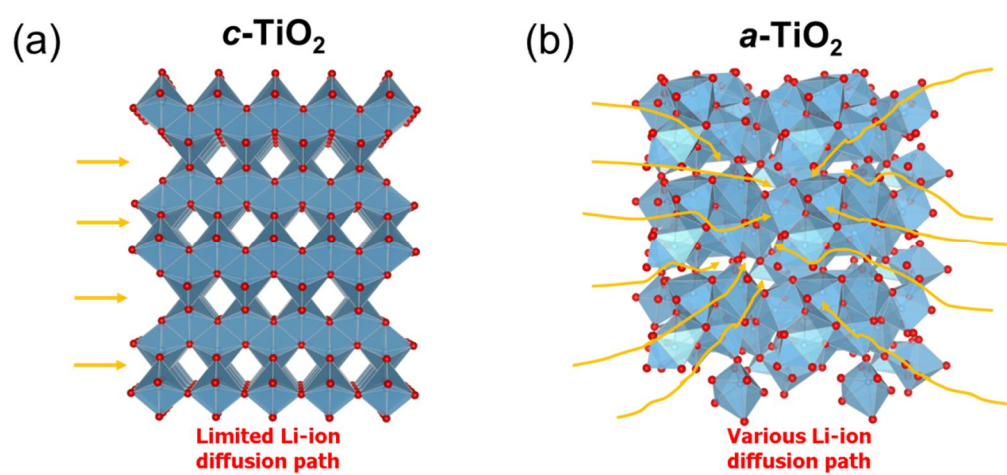


**Figure 48.** Separation of the internal resistance to IR-drop and diffusion resistance term obtained with the (a)  $c\text{-TiO}_2$ , (b)  $a\text{-TiO}_2$  and (c)  $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated) cells in the 50th lithiation step as following the SOC.



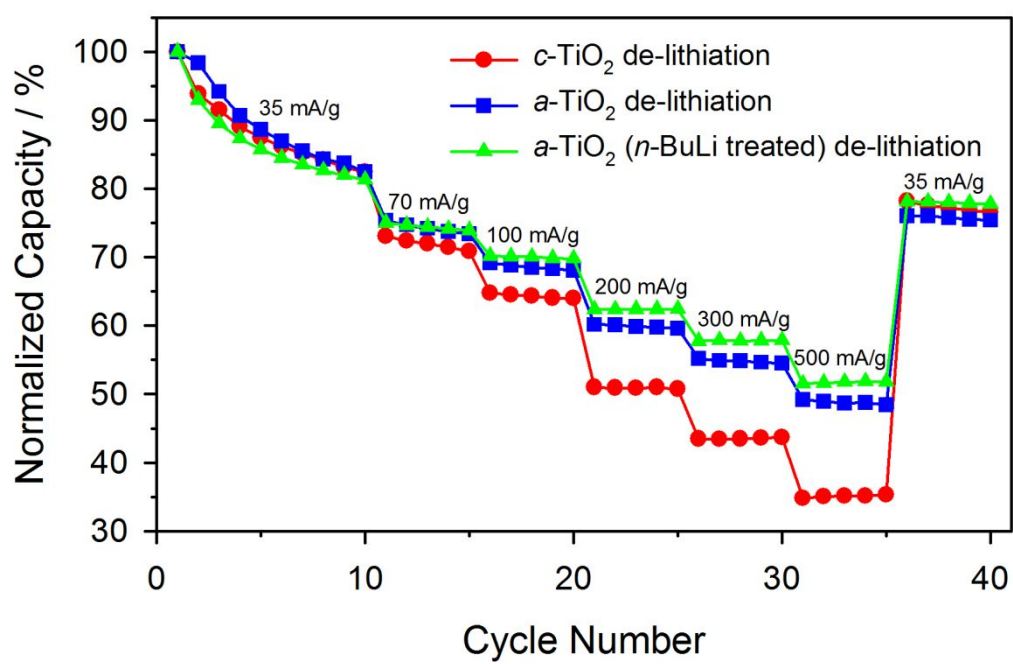
**Figure 49.** Separation of the internal resistance to IR-drop and diffusion resistance term obtained with the (a) *c*-TiO<sub>2</sub>, (b) *a*-TiO<sub>2</sub> and (c) *a*-TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated) cells in the 50th de-lithiation step as following the DOD.





**Figure 50.** Difference of Li-ion diffusion path by structural difference: (a) Limited Li-ion diffusion path of *c*-TiO<sub>2</sub> and (b) various Li-ion diffusion path of *a*-TiO<sub>2</sub>.

시 들어오는 리튬이온의 이동통로를 막아 리튬이온의 삽입을 방해하고 delithiation시 역시 리튬이온의 탈리를 방해하여 충분히 빠져 나오지 못하게 한다. 이러한 반복적인 리튬이온의 trap으로  $c\text{-TiO}_2$ 의 empty octahedral site가 점점 막히게 되어 이에 따라 diffusion 저항이 급증하였을 것이다. 이러한 diffusion 저항의 증가로 인해 리튬이온의 삽입/탈리가 점점 힘들어지며 이에 따라 가역용량도 점점 줄어들었을 것이다. 한편, 두 비정질 샘플들 ( $a\text{-TiO}_2$ ,  $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated))은 첫 번째 lithiation시 전기전도도가 점점 증가하여 IR-drop이 작아진 이후부터 계속 내부저항이  $c\text{-TiO}_2$ 보다 작은 상태를 유지하였고 50사이클 이후에도 계속 작은 상태를 유지하였다. 특히나 diffusion 저항이 급증하지 않고  $c\text{-TiO}_2$ 보다 훨씬 작게 유지되었다. 이는 비정질의 구조적인 장점 때문으로 해석된다. Figure 50b에서처럼 비정질의 정형화되지 않은 구조는 리튬이온의 삽입/탈리시 다양한 이동통로를 제공할 것이며 비록 한 쪽이 막히더라도 다른 쪽으로 돌아서 리튬이온이 이동할 수 있을 것이다. 이러한 다양한 리튬이온 통로로 하여금 사이클이 진행되더라도 리튬이온이 trap되지 않고 충분히 빠져나올 수 있을 것이며 50사이클 이후에도 높은 가역용량을 유지한 것은 바로 이러한 이유 때문일 것이다. 한편 GITT 데이터 전반적으로  $a\text{-TiO}_2$ 가  $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated))보다 내부저항이 약간씩 큰 것을 볼 수 있다. Figure 39의 XPS spectra에서 보았듯 한번 lithiation을 겪고 난  $a\text{-TiO}_2$ 의 표면에는 hydroxyl group이 반응하고 나온  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 많이 남아있다. 이러한 부산물은 전극표면에서 계속적으로 리튬이동에 방해줄 것이며 이 때문에 표면 처리한 샘플 ( $a\text{-TiO}_2$  ( $n\text{-BuLi}$  treated))보다 저항이 약간씩 컸을 것이라 판단된다. 두 샘플의 초기용량은 거의 동일했지만 50사이클 이후의



**Figure 51.** Rate capability of Li/various TiO<sub>2</sub> cell. The lithiation/de-lithiation current density was varied as 35, 70, 100, 200, 300, 500 and 35 mA g<sup>-1</sup>.

가역용량이  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>가  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated)보다 약간 감소한 것은 바로 이러한 이유 때문일 것이다.

이러한 저항차이를 더 확실히 보기 위해서 속도특성 테스트를 실시하였다. Figure 51은 다양한 전류밀도 (35, 70, 100, 100, 200, 300, 35 mA g<sup>-1</sup>)로 세 전극을 충방전 시켜준 결과이다. 역시 저항이 가장 큰  $c$ -TiO<sub>2</sub>이 속도특성이 가장 좋지 않았고 (500 mA g<sup>-1</sup> 충방전시 35%의 가역용량 발현), 저항이 가장 작은  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated)가 가장 좋은 속도특성 (500 mA g<sup>-1</sup> 충방전시 50%의 가역용량 발현)을 보였다. 또한  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated)보다 저항이 약간 큰  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>는 역시나  $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-BuLi treated)와 거의 비슷하지만 약간 떨어지는 속도특성 (500 mA g<sup>-1</sup> 충방전시 49%의 가역용량 발현)을 보였다.

### 3.2.5. 세 가지 타이타늄 이산화물 (TiO<sub>2</sub>)의 전기화학적 충방전 모델

앞에서 총 3가지 활 물질을 합성하여 가역성에 대한 성능비교를 해보았다. 그 결과는 table 3에 요약되어있다. 타이타늄 이산화물이 결정질일 때 ( $c$ -TiO<sub>2</sub>) 초기가역용량이 309 mA h g<sup>-1</sup>이고 50사이클 후에는 187 mA h g<sup>-1</sup> 밖에 되지 않았지만, 이를 비정질 ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub>)로 합성 한 후에는 초기가역용량이 393 mA h g<sup>-1</sup> 까지 늘어났으며 50사이클 후의 가역용량도 239 mA h g<sup>-1</sup>로 높게 유지되었다. 하지만 이 샘플은 표면의 불순물로 인한 부반응 때문에 초기비가역이 많아 표면처리를 해주었다. 표면처리를 해준 샘플 ( $\alpha$ -TiO<sub>2</sub> (*n*-butyl lithium treated))은 초기 가역성이 74%까지 향상되었고, 이에 따라 표면의 부반응 산물이 줄어들면서 저항이 줄어들어 장기가역성 (50사이클 가역용량: 287 mA h g<sup>-1</sup>)도 증가하였다.

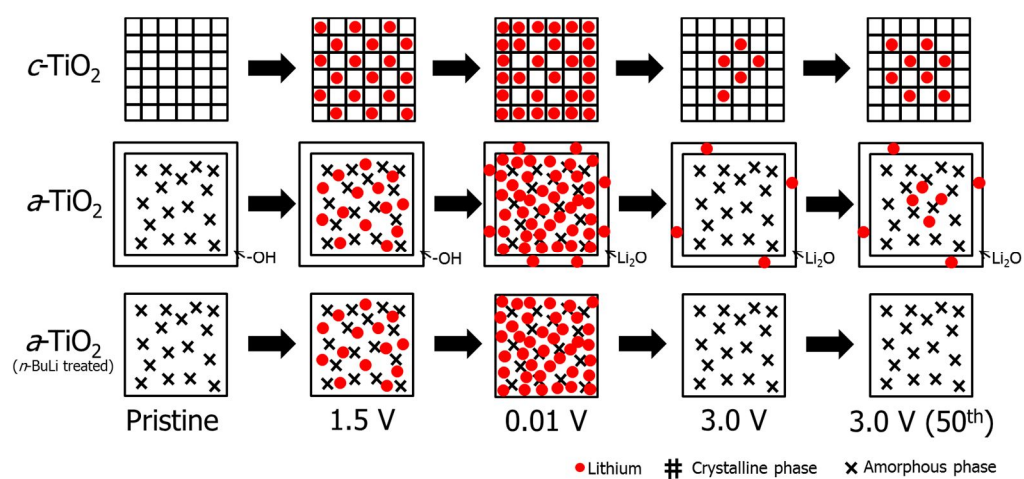
앞에서 살펴본 3가지 타이타늄 이산화물의 전기화학 특성을 종합하여 가

능한 충방전 모델을 세워보았다. Figure 52는 3가지 타이타늄 이산화물의 첫 번째 lithiation (1.5 V, 0.01 V), de-lithiation (3.0 V)과 장기사이클 후의 de-lithiation (3.0 V (50th))에 대한 리튬이온의 삽입/탈리과정을 도식화한 모델이다. *c*-TiO<sub>2</sub>는 tetragonal 구조로 empty zigzag channel (octahedral site)에 리튬이온을 저장한다. Lithiation시 1.5 V 전압까지 리튬이온을 넣으면 empty zigzag channel (octahedral site)이 반만 차게 된다. 이때까지는 리튬이온의 이동이 원활하지만 그 아래 전압까지 내려서 더 많은 리튬이온을 넣어주면 표면의 empty zigzag channel (octahedral site)이 꽉 차면서 안쪽까지 리튬이온이 들어갈 통로가 막히게 된다. 이 때문에 0.01 V까지 lithiation을 시켜주더라도 리튬이온이 충분히 안쪽까지 들어가지 못하게 된다. 이렇게 리튬이온 통로가 막히게 되면 de-lithiation시에도 리튬이온이 충분히 빠져나오기 힘들어지고 trap되게 된다. 이렇게 trap된 리튬이온은 추후 사이클 lithiation과 de-lithiation에서도 리튬이온의 이동을 방해해 더 많은 리튬이온이 계속적으로 trap되게 된다. 그 결과 50사이클 이후 de-lithiation을 하더라도 많은 양의 리튬이온이 trap되 가역용량의 퇴화를 가져온다. 하지만 이를 비정질로 만든 *a*-TiO<sub>2</sub>는 정형화된 구조가 존재하지 않아 lithiation시 정형화되지 않은 구조적 결함 (nonequivalent site; defect and disordered site)에 리튬이온을 받아들일게 된다. 이때 비정질의 정형화되지 않은 구조는 다양한 리튬이온의 이동통로를 제공할 것이며 비록 한쪽이 막히더라도 다른 쪽으로 돌아서 리튬이온이 이동할 수 있을 것이다. 이러한 구조적 장점으로 충분한 리튬이온이 삽입/탈리를 할 수 있게 된다. 하지만 이 물질은 표면에 hydroxyl group이 많이 존재해 초기 lithiation시 부반응을 일으켜 Li<sub>2</sub>O를 생성시키고 이는 de-lithiation시 가역적으

로 돌아가지 않는다. 이러한 부반응으로 인해 초기 가역성이 떨어지며 부반응 생성물인  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 표면에 계속 존재하여 리튬이온의 이동에 미미하게 방해할 일으킨다. 이는 초기사이클에서는 그 영향이 크지 않으나 장기사이클로 갈수록 리튬이온의 trap을 일으키는 요소가 된다. 하지만 표면처리를 한  $\alpha\text{-TiO}_2$  (*n*-butyl lithium treated)는  $\alpha\text{-TiO}_2$ 와 bulk에서의 거동은 동일하지만, 표면에 hydroxyl group이 많이 줄었기 때문에 lithiation시 부반응에 의해 소모되는 리튬이온이 많이 줄어들어 전체적인 가역성이 가장 개선되게 된다. 또한 부반응 산물인  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 표면에 존재하지 않아 장기사이클을 가더라도 리튬이온의 trap이 잘 일어나지 않게 되어 50사이클 이후에도 가역용량이 크게 유지된다.

**Table 3.** Electrochemical performances of various TiO<sub>2</sub>.

|   | <i>c</i> -TiO <sub>2</sub> | <i>a</i> -TiO <sub>2</sub> | <i>a</i> -TiO <sub>2</sub><br>( <i>n</i> -butyl lithium<br>treated) |
|---|----------------------------|----------------------------|---|
| 1st lithiation<br>capacity (mAh g <sup>-1</sup> )     | 496                        | 684                        | 516   |
| 1st de-lithiation<br>capacity (mAh g <sup>-1</sup> )  | 309                        | 393                        | 381   |
| 1st cycle<br>efficiency (%)                           | 62                         | 57                         | 74  |
| 50th lithiation<br>capacity (mAh g <sup>-1</sup> )    | 190                        | 241                        | 290   |
| 50th de-lithiation<br>capacity (mAh g <sup>-1</sup> ) | 187                        | 239                        | 287   |



**Figure 52.** Possible lithiation (1.5 V and 0.01 V)/de-lithiation (3.0 V) models of various  $\text{TiO}_2$  electrodes.



## 4. 결론

이번 연구를 통해 바나듐 오산화물 ( $V_2O_5$ )과 타이타늄 이산화물 ( $TiO_2$ )을 비정질로 합성하면 전기화학적 가역성을 높일 수 있다는 결론을 얻었다.

비정질의 정형화되지 않은 구조는 결정질의 정형화된 구조와는 다른 리튬 이온 저장공간이 존재하여 전기화학적 충방전시 결정질 물질과는 다른 반응 메커니즘이 발견되었다. 이러한 발견을 통해 기존의 결정질 물질에서는 가능하지 않았던 일들을 가능하게 만들 수 있었다.

결정질 바나듐 오산화물 ( $V_2O_5$ )은 그 구조적 한계 때문에 1.5 V (vs.  $Li/Li^+$ ) 이하의 전압 영역에서는 사용 할 수 없다. 이 구조는 단위  $V_2O_5$  1분자당 리튬이온을 3개 이상 넣게 되면 비가역적 상변이가 일어나 많은 양의 리튬이온이 가역적으로 빠져 나오지 못하게 된다. 이 때문에 1.5 V (vs.  $Li/Li^+$ ) 이하의 전압 영역에서는 사용 할 수 없고 이에 따라 사용 가능한 용량이 제한된다. 하지만 이를 비정질로 만들면 리튬이온을 3개이상 넣더라도 이러한 비가역적 상변이가 일어나지 않게 되며 가역적으로 리튬이온이 빠져나올 수 있어 충분히 1.5 V (vs.  $Li/Li^+$ ) 이하의 전압 영역에서 사용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 더 넓은 영역의 전압범위에서 더 많은 가역용량을 사용할 수 있게 되었다. 이는 리튬이온이 비정질의 정형화되지 않은 공간에서 삽입/탈리가 일어나 가능한 일로서 이때 그 미세구조 (local structure)는 가역적으로 회복된다.

결정질 타이타늄 이산화물 ( $TiO_2$ )은 그 구조적 한계 때문에 1.5 V (vs.  $Li/Li^+$ ) 이하의 전압 영역에서는 사용 할 수 없다. 이 구조는 단위  $TiO_2$  1분

자당 리튬이온을 0.5개 이상 넣게 되면 리튬이온 이동통로가 막히게 되어 리튬이온이 가역적으로 빠져 나오지 못하게 된다. 이 때문에 0.5개 이상의 리튬이온을 사용할 수 있는 1.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이하의 전압 영역에서는 사용을 할 수 없다. 하지만 이를 비정질로 만들면 리튬이온을 0.5개 이상 넣더라도 리튬이온의 이동 통로를 막지 않아 가역적으로 리튬이온이 빠져나올 수 있게 되어 충분히 1.5 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) 이하의 전압 영역에서 사용이 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 더 넓은 영역의 전압범위에서 더 많은 가역 용량을 사용할 수 있게 되었다. 이는 리튬이온이 비정질의 정형화되지 않은 공간에서 삽입/탈리가 일어나 가능한 일로서 이때 리튬이온의 이동 통로는 획일화 되지 않고 다양하게 존재한다.

이렇게 비정질 물질은 구조적인 장점이 있지만 이러한 비정질 상을 만들기 위해서는 열처리 온도를 높이 올릴 수 없기 때문에 표면에 부반응을 일으킬 수 있는 hydroxyl group이 많다는 한계가 있었다. 하지만 이러한 hydroxyl group을 *n*-butyl lithium 처리를 통해 제거해준 결과 부반응을 줄일 수 있었다.

리튬이온전지의 활물질에 대한 연구는 대부분 결정질 물질에 국한되어있다. 물론 비정질 물질이 결정질 물질보다 모든 면에서 좋을 순 없다. 하지만 이번 연구를 통해 비정질로 만들면 결정질에서 불가능했던 일들을 극복 할 수 있다는 것을 보았다. 이처럼 다른 결정질 물질들도 비정질로 만들면 어떠한 일들이 벌어질지 모른다. 이는 앞으로 전기화학분야에서도 비정질에 대한 다양한 연구가 필요한 이유이다.

## 참고문헌

- [1] T.L. Delworth, T.R. Knutson, *Science*, **287** (2000) 2246-2250.
- [2] G.A. Meehl, W.M. Washington, W.D. Collins, J.M. Arblaster, A. Hu, L.E. Buja, W.G. Strand, H. Teng, *Science*, **307** (2005) 1769-1772.
- [3] J.D. Shakun, P.U. Clark, F. He, S.A. Marcott, A.C. Mix, Z. Liu, B. Otto-Bliesner, A. Schmittner, E. Bard, *Nature*, **484** (2012) 49-54.
- [4] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414** (2001) 359-367.
- [5] J.O. Besenhard, M. Winter, *ChemPhysChem*, **3** (2002) 155-159.
- [6] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15** (1980) 783-789.
- [7] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119-121** (2003) 644-648.
- [8] Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1545-A1551.
- [9] S. Sivaprakash, S.B. Majumder, S. Nieto, R.S. Katiyar, *J. Power Sources*, **170** (2007) 433-440.
- [10] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **18** (1983) 461-472.
- [11] M.M. Thackeray, A. de Kock, M.H. Rossouw, D. Liles, R. Bittihn, D. Hoge, *J. Electrochem. Soc.*, **139** (1992) 363-366.

- [12] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 1188-1194.
- [13] D. Morgan, A. Van der Ven, G. Ceder, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7** (2004) A30-A32.
- [14] M.S. Whittingham, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4271-4302.
- [15] Z.X. Shu, R.S. McMillan, J.J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 922-927.
- [16] X.Y. Song, K. Kinoshita, T.D. Tran, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) L120-L123.
- [17] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.*, **10** (1998) 725-763.
- [18] M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 31-50.
- [19] C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, *Nat. Nanotechnol.*, **3** (2008) 31-35.
- [20] O.B. Chae, S. Park, J.H. Ku, J.H. Ryu, S.M. Oh, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 2894-2900.
- [21] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nature*, **407** (2000) 496-499.
- [22] B. Jang, M. Park, O.B. Chae, S. Park, Y. Kim, S.M. Oh, Y. Piao, T. Hyeon, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 15010-15015.
- [23] B. Jang, O.B. Chae, S.-K. Park, J. Ha, S.M. Oh, H.B. Na, Y. Piao, *J. Mater. Chem. A*, **1** (2013) 15442-15446.
- [24] A. Débart, L. Dupont, P. Poizot, J.-B. Leriche, J.M. Tarascon *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A1266-A1274.

- [25] K. Xu, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4303-4418.
- [26] P. Verma, P. Maire, P. Novák, *Electrochim. Acta*, **55** (2010) 6332-6341.
- [27] J.Y. Kwon, O.B. Chae, K.H. Park, H.S. Hwang, S.-Y. Lee, J.H. Ryu, S.M. Oh, *Electrochem. Commun.*, **37** (2013) 88-90.
- [28] H. Park, T. Yoon, J. Mun, J.H. Ryu, J.J. Kim, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (2013) A1539-A1543.
- [29] S.S. Zhang, *J. Power Sources*, **162** (2006) 1379-1394.
- [30] P. Arora, Z. Zhang, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4419-4462.
- [31] A.S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, W. van Schalkwijk, *Nat. Mater.*, **4** (2005) 366-377.
- [32] Y. Li, B. Tan, Y. Wu, *Nano Lett.*, **8** (2007) 265-270.
- [33] M.V. Reddy, T. Yu, C.H. Sow, Z.X. Shen, C.T. Lim, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, *Adv. Funct. Mater.*, **17** (2007) 2792-2799.
- [34] X.W. Lou, D. Deng, J.Y. Lee, J. Feng, L.A. Archer, *Adv. Mater.*, **20** (2008) 258-262.
- [35] W.-M. Zhang, X.-L. Wu, J.-S. Hu, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Adv. Funct. Mater.*, **18** (2008) 3941-3946.
- [36] M.G. Kim, J. Cho, *Adv. Funct. Mater.*, **19** (2009) 1497-1514.
- [37] J.C. Park, J. Kim, H. Kwon, H. Song, *Adv. Mater.*, **21** (2009) 803-807.
- [38] S. Venkatachalam, H. Zhu, C. Masarapu, K. Hung, Z. Liu, K. Suenaga, B. Wei,

*ACS Nano*, **3** (2009) 2177-2184.

[39] C. Ban, Z. Wu, D.T. Gillaspie, L. Chen, Y. Yan, J.L. Blackburn, A.C. Dillon, *Adv. Mater.*, **22** (2010) E145-E149.

[40] F. Cheng, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, *Adv. Mater.*, **23** (2011) 1695-1715.

[41] T. Ohzuku, T. Kodama, T. Hirai, *J. Power Sources*, **14** (1985) 153-166.

[42] H. Han, T. Song, J.-Y. Bae, L.F. Nazar, H. Kim, U. Paik, *Energy Environ. Sci.*, **4** (2011) 4532-4536.

[43] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 1431-1435.

[44] B.Y. Liaw, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, *Solid State Ionics*, **45** (1991) 323-328.

[45] J.W. Lee, S.Y. Lim, H.M. Jeong, T.H. Hwang, J.K. Kang, J.W. Choi, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 9889-9894.

[46] A. Manthiram, C. Tsang, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) L143-L145.

[47] Y. Liang, S. Yang, Z. Yi, X. Lei, J. Sun, Y. Zhou, *Mater. Sci. Eng., B*, **121** (2005) 152-155.

[48] X. Ji, P.S. Herle, Y. Rho, L.F. Nazar, *Chem. Mater.*, **19** (2007) 374-383.

[49] J.H. Ku, Y.S. Jung, K.T. Lee, C.H. Kim, S.M. Oh, *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009) A688-A693.

[50] Y. Shi, B. Guo, S.A. Corr, Q. Shi, Y.-S. Hu, K.R. Heier, L. Chen, R. Seshadri, G.D. Stucky, *Nano Lett.*, **9** (2009) 4215-4220.

[51] D.W. Murphy, P.A. Christian, F.J. DiSalvo, J.V. Waszczak, *Inorg. Chem.*, **18** (1979)

2800-2803.

- [52] C. Delmas, S. Brèthes, M. Ménétrier, *J. Power Sources*, **34** (1991) 113-118.
- [53] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, J.M. Cocciantelli, M. Ménétrier, J.P. Doumerc, *Solid State Ionics*, **69** (1994) 257-264.
- [54] C. Delmas, H. Cognac-Auradou, *J. Power Sources*, **54** (1995) 406-410.
- [55] A. Glushenkov, M. Hassan, V. Stukachev, Z. Guo, H. Liu, G. Kuvshinov, Y. Chen, *J. Solid State Electrochem.*, **14** (2010) 1841-1846.
- [56] K. Salloux, F. Chaput, H.P. Wong, B. Dunn, M.W. Breiter, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) L191-L192.
- [57] D. B. Le, S. Passerini, J. Guo, J. Ressler, B.B. Owens, W.H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2099-2104.
- [58] S. Passerini, D. Ba Le, W.H. Smyrl, M. Berrettoni, R. Tossici, R. Marassi, M. Giorgetti, *Solid State Ionics*, **104** (1997) 195-204.
- [59] D.R. Rolison, B. Dunn, *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 963-980.
- [60] D. Deng, M.G. Kim, J.Y. Lee, J. Cho, *Energy Environ. Sci.*, **2** (2009) 818-837.
- [61] G. Nussler, K. Yoshizawa, T. Yamabe, *J. Mater. Chem.*, **7** (1997) 2529-2536.
- [62] R.J. Cava, D.W. Murphy, S. Zahurak, A. Santoro, R.S. Roth, *J. Solid State Chem.*, **53** (1984) 64-75.
- [63] M. Wagemaker, R. van de Krol, A.P.M. Kentgens, A.A. van Well, F.M. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 11454-11461.

- [64] D.W. Murphy, R.J. Cava, S.M. Zahurak, A. Santoro, *Solid State Ionics*, **9–10, Part 1** (1983) 413-417.
- [65] H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt, S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 7717-7722.
- [66] V. Luca, T.L. Hanley, N.K. Roberts, R.F. Howe, *Chem. Mater.*, **11** (1999) 2089-2102.
- [67] S.Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) L142-L144.
- [68] F. Bonino, L. Busani, M. Lazzari, M. Manstretta, B. Rivolta, B. Scrosati, *J. Power Sources*, **6** (1981) 261-270.
- [69] U. Lafont, D. Carta, G. Mountjoy, A.V. Chadwick, E.M. Kelder, *J. Phys. Chem. C*, **114** (2009) 1372-1378.
- [70] M. Wagemaker, W.J.H. Borghols, F.M. Mulder, *J. Am. Chem. Soc.*, **129** (2007) 4323-4327.
- [71] K. Shen, H. Chen, F. Klaver, F.M. Mulder, M. Wagemaker, *Chem. Mater.*, **26** (2014) 1608-1615.
- [72] P.G. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **47** (2008) 2930-2946.
- [73] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996) 3865-3868.
- [74] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.*, **6** (1996) 15-50.
- [75] S. Passerini, W. H. Smyrl, M. Berrettoni, R. Tossici, M. Rosolen, R. Marassi, F. Decker, *Solid State Ionics*, **90** (1996) 5-14.



- [76] J. Wong, F.W. Lytle, R.P. Messmer, D.H. Maylotte, *Phys. Rev. B*, **30** (1984) 5596-5610.
- [77] M. Giorgetti, S. Passerini, W.H. Smyrl, S. Mukerjee, X.Q. Yang, J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 2387-2392.
- [78] G. Silversmit, H. Poelman, I. Sack, G. Buyle, G. Marin, R. Gryse, *Catal. Lett.*, **107** (2006) 61-71.
- [79] A.N. Mansour, P.H. Smith, W.M. Baker, M. Balasubramanian, J. McBreen, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 3151-3161.
- [80] D.E. Keller, B.M. Weckhuysen, D.C. Koningsberger, *Chem. Eur. J.*, **13** (2007) 5845-5856.
- [81] W. Avansi, L.J.Q. Maia, C. Ribeiro, E.R. Leite, V.R. Mastelaro, *J. Nanopart. Res.*, **13** (2011) 4937-4946.
- [82] R. van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 7151-7159.
- [83] M. Zúkalová, M. Kalbáč, L. Kavan, I. Exnar, M. Graetzel, *Chem. Mater.*, **17** (2005) 1248-1255.
- [84] J.R. Dahn, A.K. Sleight, H. Shi, J.N. Reimers, Q. Zhong, B.M. Way, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 1179-1191.
- [85] A. Satoh, N. Takami, T. Ohsaki, *Solid State Ionics*, **80** (1995) 291-298.
- [86] T. Zheng, J.R. Dahn, *J. Power Sources*, **68** (1997) 201-203.
- [87] T. Zheng, Y. Liu, E.W. Fuller, S. Tseng, U. von Sacken, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 2581-2590.

- [88] T. Zheng, J.S. Xue, J.R. Dahn, *Chem. Mater.*, **8** (1996) 389-393.
- [89] J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J.S. Xue, *Science*, **270** (1995) 590-593.
- [90] J. Linde, J.O. Thomas, *Solid State Ionics*, **85** (1996) 1-7.
- [91] K. Tasaki, A. Goldberg, J.-J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S.J. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, **156** (2009) A1019-A1027.
- [92] J.B. Peri, *J. Phys. Chem.*, **70** (1966) 2937-2945.
- [93] P. Basu, D. Panayotov, J.T. Yates, *J. Am. Chem. Soc.*, **110** (1988) 2074-2081.
- [94] M.L. Raposo, F. Fernández-Nieto, L. Garcia-Rio, P. Rodríguez-Dafonte, M.R. Paleo, F.J. Sardina, *Chem. Eur. J.*, **19** (2013) 9677-9685.
- [95] M. Lanz, P. Novák, *J. Power Sources*, **102** (2001) 277-282.
- [96] M. Holzapfel, A. Würsig, W. Scheifele, J. Vetter, P. Novák, *J. Power Sources*, **174** (2007) 1156-1160.
- [97] J.H. Ku, J.H. Ryu, S.H. Kim, O.H. Han, S.M. Oh, *Adv. Funct. Mater.*, **22** (2012) 3658-3664.
- [98] M.-C. Yang, Y.-Y. Lee, B. Xu, K. Powers, Y.S. Meng, *J. Power Sources*, **207** (2012) 166-172.
- [99] W.J.H. Borghols, D. Lützenkirchen-Hecht, U. Haake, W. Chan, U. Lafont, E.M. Kelder, E.R.H. van Eck, A.P.M. Kentgens, F.M. Mulder, M. Wagemaker, *J. Electrochem. Soc.*, **157** (2010) A582-A588.
- [100] G. Sudant, E. Baudrin, D. Larcher, J.-M. Tarascon, *J. Mater. Chem.*, **15** (2005) 1263-1269.

- [101] B.D. Ahn, H.S. Shin, G.H. Kim, J.-S. Park, H.J. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 03B019.
- [102] S. Jeong, Y.-G. Ha, J. Moon, A. Facchetti, T.J. Marks, *Adv. Mater.*, **22** (2010) 1346-1350.
- [103] K.K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R.L. Peterson, T. Leedham, J. Rickard, H. Sirringhaus, *Nat. Mater.*, **10** (2011) 45-50.
- [104] P. Liu, T.P. Chen, X.D. Li, Z. Liu, J.I. Wong, Y. Liu, K.C. Leong, *ECS Solid State Lett.*, **2** (2013) Q21-Q24.
- [105] K. Kanamura, H. Tamura, Z.-i. Takehara, *J. Electroanal. Chem.*, **333** (1992) 127-142.
- [106] K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, Z.-I. Takehara, *Electrochim. Acta*, **40** (1995) 913-921.
- [107] K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, Z.i. Takehara, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 340-347.
- [108] D. Aurbach, I. Weissman, A. Schechter, H. Cohen, *Langmuir*, **12** (1996) 3991-4007.
- [109] X.H. Rui, N. Yesibolati, S.R. Li, C.C. Yuan, C.H. Chen, *Solid State Ionics*, **187** (2011) 58-63.

## Abstract

### Reversible lithium storage in amorphous metal oxide ( $V_2O_5$ , $TiO_2$ ) negative electrodes for lithium-ion batteries

**Oh B. Chae**

School of Chemical and Biological Engineering

The Graduate School

Seoul National University

In the negative electrode materials for lithium ion batteries, insertion-type metal oxides have a big problem which is low theoretical capacity while these materials show excellent cycle life. The structural limit is a main reason for this low capacity. In the crystalline vanadium pentoxide ( $c$ - $V_2O_5$ ), the original phase of  $V_2O_5$  is easily transformed to more stable phase after taking more than 3 Li-ions per  $V_2O_5$ . This stable phase, however, is not recovered to original one in the forthcoming de-lithiation. For this reason, Li-ions are irreversibly trapped inside the phase. It is not permitted for reversibility of capacity that more than 3 Li-ions per  $V_2O_5$  are inserted into  $c$ - $V_2O_5$  because insertion of more than 3 Li-ions per  $V_2O_5$  leads to irreversible phase transition. Hence, the usable capacity of  $c$ - $V_2O_5$  is limited. In the crystalline titanium dioxide ( $c$ - $TiO_2$ ), the Li-ion diffusion paths of  $c$ - $TiO_2$  are easily blocked after taking more than 0.5 Li-ions per  $TiO_2$ . For this reason, large amounts of Li-ions could not be inserted into  $c$ - $TiO_2$  phase as diffusion of Li-ions is disturbed in  $c$ - $TiO_2$  phase by pre-occupied Li-ions. Also, Li-ions could not be reversibly released in forthcoming de-lithiation due to large

resistance which is derived from blocking the Li-ion diffusion paths. It is not permitted for reversibility of capacity that more than 0.5 Li-ions per  $\text{TiO}_2$  are inserted into  $c\text{-TiO}_2$  because the Li-ion diffusion paths of  $c\text{-TiO}_2$  are blocked once more than 0.5 Li-ions per  $\text{TiO}_2$  are inserted to  $c\text{-TiO}_2$  phase. Hence, the usable capacity of  $c\text{-TiO}_2$  is also limited.

In this study, a vanadium pentoxide ( $c\text{-V}_2\text{O}_5$ ) and a titanium dioxide ( $c\text{-TiO}_2$ ) are synthesized as an amorphous form ( $a\text{-V}_2\text{O}_5$ ,  $a\text{-TiO}_2$ ) to overcome the structural limits and those are electrochemically tested. As a result, the amorphous forms overcome the structural limits which are shown in crystalline forms. In the  $a\text{-V}_2\text{O}_5$  test, the structural defects in  $a\text{-V}_2\text{O}_5$  discourage the irreversible phase transition even if more than 3 Li-ions per  $\text{V}_2\text{O}_5$  are inserted into  $a\text{-V}_2\text{O}_5$  structure. Hence, the  $a\text{-V}_2\text{O}_5$  delivers more reversible Li-ions insertion/extraction than crystalline counterpart due to this favorable feature of amorphous phase. In the  $a\text{-TiO}_2$  test, the Li-ion diffusion paths of  $a\text{-TiO}_2$  are not blocked even though 0.5 Li-ions per  $\text{TiO}_2$  are inserted into  $a\text{-TiO}_2$  structure. In this reason, the  $a\text{-TiO}_2$  shows more reversible Li-ions insertion/extraction than crystalline counterpart. Thanks to this enhancement of reversibility, two amorphous materials could be used in larger voltage range than crystalline counterparts which guarantees larger usable capacity. The nonequivalent sites (defects, vacancies, void spaces, cluster gaps, interstitial sites) of amorphous materials are assumed to play an important role for reversible insertion/extraction of Li-ions. Also, these sites are confirmed that the local structures are stable during the electrochemical charge/discharge and those serve various Li-ion diffusion paths.

These amorphous materials, however, still show an appreciable irreversible capacity in the first cycle due to a consumption of Li-ions by the reactions with surface hydroxyl groups. In this work, these surface hydroxyl groups are removed by *n*-butyl

lithium treatment. This surface treatment enhances the initial coulombic efficiency by decrease of side reactions derived from hydroxyl groups.

---

**Keyword:** Amorphous, Lithium-ion batteries, Metal oxide, Negative electrode, Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>), Vanadium pentoxide (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

**Student number:** 2008-21118